

В. В. Соловей, д-р техн. наук
Н. Н. Зипунников,
 канд. техн. наук
А. А. Шевченко

Институт проблем машино-
 строения им. А. Н. Подгорного
 НАН Украины,
 г. Харьков, e-mail:
 solovey@ipmach.kharkov.ua

УДК 536.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ СИСТЕМАХ С РАЗДЕЛЬНЫМ ЦИКЛОМ ГЕНЕРАЦИИ ГАЗОВ

Розглянуто основні принципи реалізації електрохімічного методу отримання водню і кисню високого тиску з води з використанням матеріалів електродів зі змінною валентністю. Досліджено хімічну активність взаємодії електродних пар Ni - Fe, Ст.3 - Fe і 08X18H10T - Fe з водним розчином їдкокого калію. Надані рекомендації із застосування даного способу отримання газів з використанням як первинного джерела відновлюваних видів енергії.

Ключові слова: водень, перенапруження, газопоглинаючий електрод, електрохімічна комірка, густина струму.

Введение

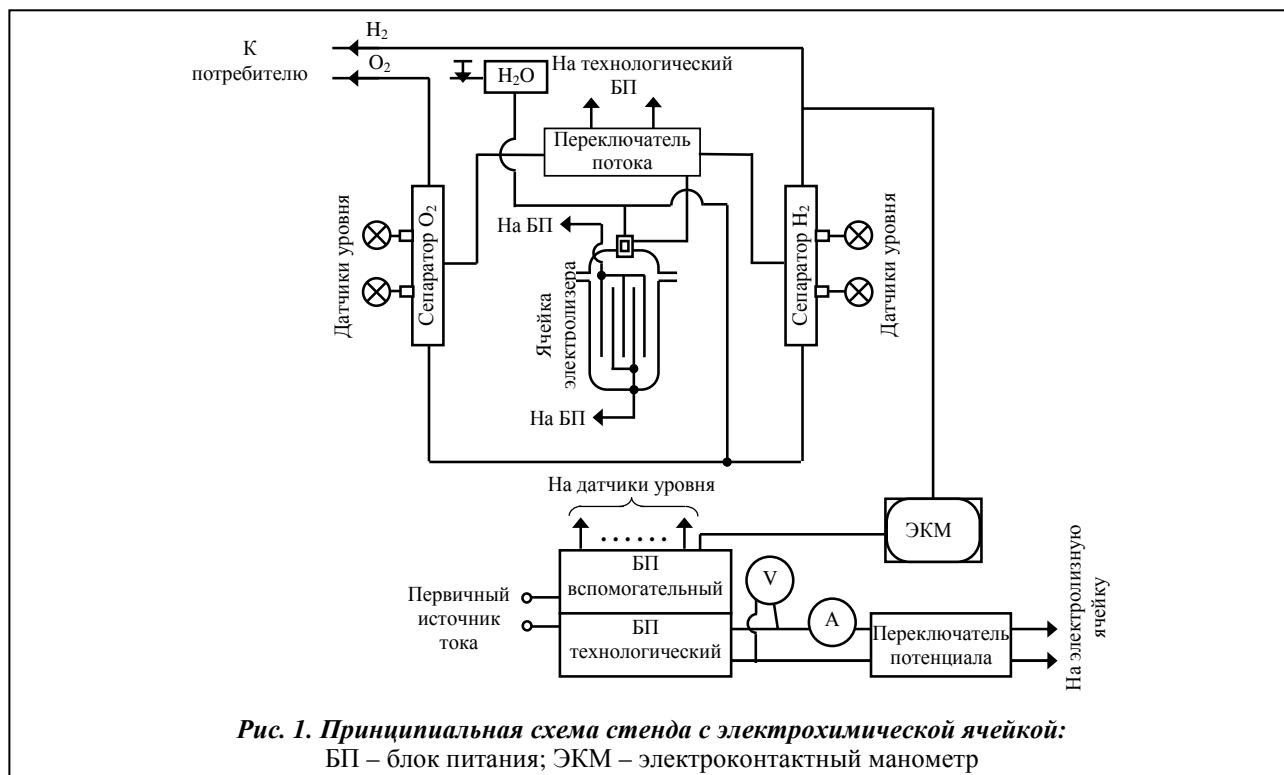
Поиск альтернативных энергоносителей является одной из важнейших задач современности. Основное внимание исследователей по-прежнему приковано к возможности получения водорода из воды. Технологии получения водорода, базирующиеся на процессах разложения воды путем электролиза, широко применяются в различных областях современной техники. По сравнению с другими методами получения водорода, электролиз отличается простотой технологической схемы, доступностью исходного сырья и относительной простотой обслуживания энергетических установок. Существенным недостатком электрохимического метода получения водорода является большая энергоемкость процесса разложения воды. Поэтому весьма актуальна проблема разработки электрохимических технологий генерации водорода из воды с минимальными затратами электроэнергии [1], особенно в свете расширения сфер использования водорода в качестве экологически чистого энергоносителя и технологического сырья.

Цель и постановка задачи исследования

В промышленности широко используются традиционные электролизеры с жидким щелочным электролитом, обеспечивающие генерацию газов с давлением 0,05–1,6 МПа в диапазоне температур от 333 до 353 К и плотности тока 1200 – 2500 А/м². При этом энергозатраты (в зависимости от температуры процесса, давления, качества электродов, конструкции электролизера и ряда других факторов) изменяются в пределах от 4,3 до 5,2 кВт·ч/м³ водорода (H₂).

В Институте проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины разработана технология электрохимического получения H₂ и кислорода (O₂) высокого давления [2–4] с использованием газопоглощающего электрода в безмембранных конструкциях электролизеров. Разработанный электрохимический метод разложения воды является циклическим, состоящим из чередующихся во времени процессов выделения водорода и кислорода. Диапазон рабочих температур разработанного процесса электролиза находится в пределах от 280 до 423 К, а интервал давлений составляет 0,1–70 МПа. В качестве электролита предлагается использовать 25%-й водный раствор щелочи (KOH).

При реализации предлагаемой технологии, с циклическим характером выдачи потребителю газов (H₂ и O₂) реакция разложения воды происходит непрерывно с одновременным выделением водорода и кислорода в электрохимической ячейке. При этом в первом полупериоде водород выделяется на пассивном электроде в газообразном виде и подается в магистраль высокого давления, а кислород химически связывается активным электродом (образуя химическое соединение). В последующем полупериоде осуществляется электрохимическое восстановление водородом активного электрода, сопровождающееся выделением кислорода на пассивном электроде и его отбором во внешнюю магистраль.



Основной целью исследования является разработка режимных и конструктивных характеристик безмембранных электродных пакетов, обеспечивающих повышение эффективности электролизной технологии путем снижения энергоемкости процесса электрохимического разложения воды и получения водорода и кислорода высокого давления. Достижение поставленной цели может быть обеспечено путем рационального выбора материалов электродных пар, характеризующихся высокой электрохимической активностью и не содержащих дорогостоящих металлов платиновой группы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для проведения экспериментальных исследований создан лабораторный стенд (рис. 1), позволяющий моделировать процессы, протекающие в электрохимической ячейке, магистральных трубопроводах, сепараторах, и контролировать эти процессы, в том числе визуально. Методика проведения опытов изложена в работе [5].

Основные данные получены экспериментальным путем при исследовании электрохимической активности электродных сборок: Ст.3 – Fe (губчатое), Ni – Fe (губчатое), 08X18H10T – Fe представлены в таблице и на рис. 2–5.

Результаты электрохимической активности электродных сборок

Поверхность активного электрода, см ²	Ток, А	Плотность тока, А/см ²	Количество выделенного водорода, м ³ /ч	Количество выделенного кислорода, м ³ /ч	Затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³
Ст.3 – Fe (губч.)					
31,5	0,5	0,015	0,26·10 ⁻³	0,13·10 ⁻³	4,07
	1,0	0,03	0,33·10 ⁻³	0,16·10 ⁻³	4,24
Ni – Fe (губч.)					
28,35	0,44	0,015	0,3·10 ⁻³	0,15·10 ⁻³	3,77
	0,88	0,03	0,42·10 ⁻³	0,21·10 ⁻³	3,92
08X18H10T – Fe					
33,3	0,5	0,015	0,22·10 ⁻³	0,11·10 ⁻³	3,9
	1,0	0,03	0,28·10 ⁻³	0,14·10 ⁻³	4,03

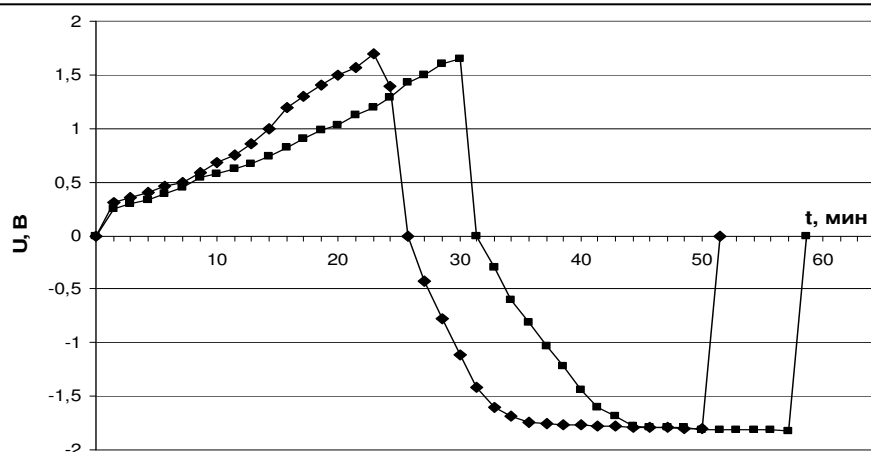


Рис. 2. Изменение напряжения полного цикла выделения водорода и кислорода при электролизе с использованием электродной сборки Ст.3 – Fe (губчатое). Плотность тока: ■ – $I = 0,015 \text{ A/cm}^2$; ◆ – $I = 0,03 \text{ A/cm}^2$

На основании результатов исследования установлено, что при работе с электрохимической ячейкой Ст.3 – Fe (губчатое) на кислородном полуцикле ниже ($-1,2 \text{ В}$), во время окисления $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на железном аноде (Ст.3), образуется несуществующая в свободном виде железная кислота H_2FeO_4 темно-красного цвета. Появление данного эффекта связано с необходимостью переноса ионов между пассивным (Ст.3) и активным электродами (Fe (губчатое)) на соответствующих полуциклах.

Темно-красный раствор солей железной кислоты (K_2FeO_4) постепенно разлагается с выделением кислорода по реакции



Соли железной кислоты относятся к наиболее сильным органическим окислителям и способны медленно окислять даже воду. С каждым последующим электрохимическим циклом газовыделения наблюдается постепенное сокращение времени полуцикла выделения кислорода. Это связано с гальваническим эффектом осаждения образовавшейся K_2FeO_4 на поверхности электролизной ячейки по следующей реакции:



т.е. с каждым последующим полуциклом выделения кислорода концентрация K_2FeO_4 постепенно увеличивается за счет уменьшения количества выделяемого кислорода.

С целью устранения побочных продуктов реакции (H_2FeO_4) и установления постоянного времени работы полуциклов выделения водорода и кислорода проведена серия опытов с электродной

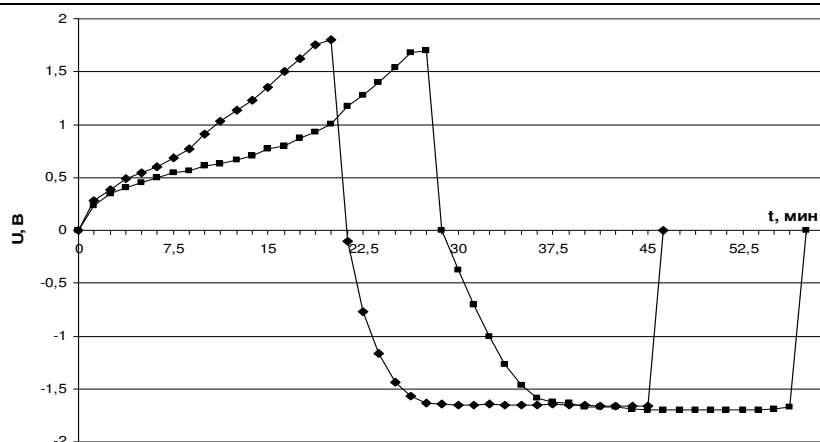


Рис. 3. Изменение напряжения полного цикла выделения водорода и кислорода при электролизе с использованием электродной сборки Ni – Fe (губчатое). Плотность тока: ■ – $I = 0,015 \text{ A/cm}^2$; ◆ – $I = 0,03 \text{ A/cm}^2$

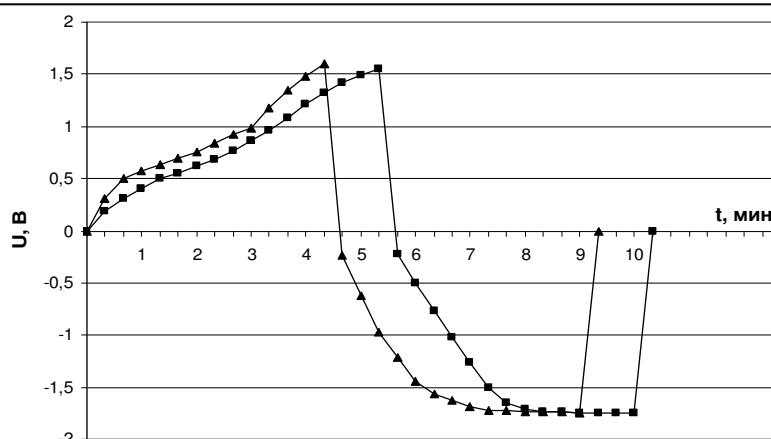


Рис. 4. Изменение напряжения полного цикла выделения водорода и кислорода при электролизе с использованием электродной сборки 08X18H10T–Fe. Плотность тока:
 ■ – $I = 0,015 \text{ A/cm}^2$; ▲ – $I = 0,03 \text{ A/cm}^2$

сборкой Ni – Fe (губчатое).

Во время работы электролизной ячейки Ni – Fe (губчатое) с повышением напряжения более 1,6 В (рис. 3) на некоторых неровностях и сколах активного электрода Fe (губчатое) происходит образование трудновосстанавливаемого соединения ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в виде отдельных красно-оранжевых пятен, образующихся согласно реакции



Образование ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) объясняется обедненным обменом внутренней энергией отдельных выпуклых участков с активной поверхностью газопоглощающего электрода.

Высокая реакционная способность электрохимического выделения H_2 и O_2 с использованием электродной сборки Ni – Fe свидетельствует об уменьшении перенапряжения на соответствующих полувеликах. Малое перенапряжение выделения водорода (0,21 В) и кислорода (0,06 В) [6] на пассивном электроде (Ni) позволяет получать эти газы непосредственно с самого начала протекания реакции электрохимического разложения воды.

С целью удешевления конструкции путем исключения Ni и устранения побочных продуктов реакции (H_2FeO_4) проведены исследования с электрохимической ячейкой 08X18H10T – Fe. В качестве активного электрода использован железный электрод, представляющий собой запрессованную смесь железа и графита в сетчатый каркас, изготовленный из нержавеющей стали. Пассивный элект-

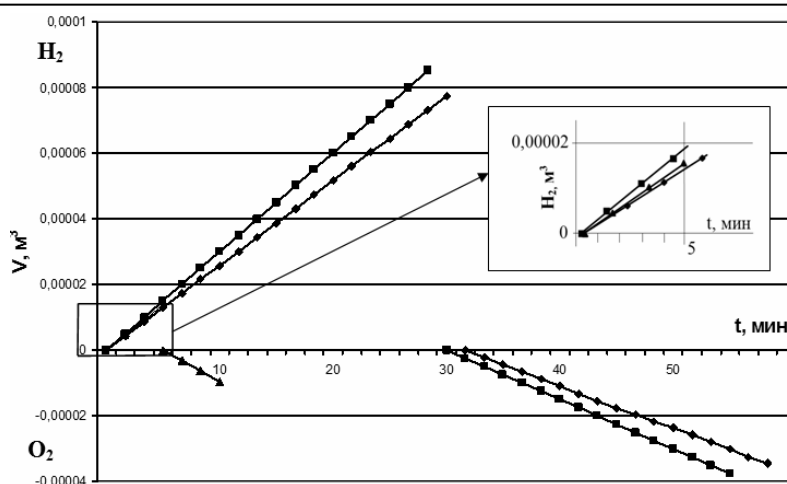


Рис. 5. Динамика полного цикла выделения водорода и кислорода при электролизе с использованием электродныхборок при плотности тока $I = 0,015 \text{ A/cm}^2$:
 ◆ – Ст.3 – Fe (губч.); ■ – Ni – Fe (губч.); ▲ – 08X18H10T–Fe

трод выполнен из нержавеющей стали 08X18H10T (ГОСТ 5632–72).

Снижение длительности работы полуциклов выделения водорода и кислорода (рис. 4, 5) связано с уменьшением количественных характеристик активного вещества газопоглощающего электрода примерно на 20 % по сравнению со стандартным пористым железом. При этом данное обстоятельство не влияет на интенсивность выделения H_2 (O_2).

Заключение

1. Высокая реакционная способность выделения водорода и кислорода с использованием гальванического Ni в качестве пассивного электрода свидетельствует о снижении перенапряжения на соответствующих полуциклах. Низкое перенапряжение выделения H_2 (0,21 В) и O_2 (0,06 В) на пассивном электроде позволяет получать эти газы непосредственно с самого начала электрохимического разложения воды (рис. 5).

2. Появление солей железной кислоты при работе с электрохимической ячейкой Ст.3–Fe (губчатое) приводит к сокращению длительности полуцикла выделения кислорода и вызывает изменение пороговых значений напряжения протекания химической реакции. Это связано с гальваническим эффектом осаждения K_2FeO_4 на поверхности электролизной ячейки за счет уменьшения количества получаемого кислорода.

3. Реакционная способность выделения H_2 (O_2) с использованием электродной сборки 08X18H10T–Fe занимает промежуточное положение между Ni – Fe (губчатое) и Ст.3–Fe (губчатое), что позволяет уменьшить стоимость электродной системы и исключить появление негативных продуктов реакции (H_2FeO_4).

4. Оптимизация режимов работы путем управления пределов изменения напряжения протекания электрохимической реакции (0,3–1 В) дает возможность минимизировать удельные затраты электроэнергии на процесс выделения H_2 (O_2) (рис. 2–4, таблица).

5. Рассматриваемая технология получения водорода и кислорода позволяет исключить затраты электрической энергии на переходное сопротивление разделительных мембран в связи с их отсутствием. При этом обеспечивается генерация H_2 (O_2) под высоким давлением, что создает необходимые условия для использования данного метода в бескомпрессорных автозаправочных комплексах. Преимущество описываемого способа получения водорода заключаются в возможности сравнительно просто (регулируя ток) управлять скоростью реакций и, следовательно, потребляемой энергией, что особенно важно при использовании в качестве первичного источника возобновляемых видов энергии (солнца, ветра), отличающихся непостоянством поступления.

Литература

1. Соловей, В. В. Влияние режимных факторов на эффективность электролизера высокого давления / В. В. Соловей, А. С. Жиров, А. А. Шевченко // Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования: Сб. науч. тр. – Харьков, 2003. – С. 250–254.
2. Пат. № 29852А Україна, МКИ⁶ С 25В 1/40. Пристрій для одержання водню та кисню високого тиску / О. С. Жиров, В. С. Пличко, В. В. Соловей, О. О. Макаров (Україна). – № 97084338; Заявл. 21.08.97; Опубл. 29.12.99, Бюл. № 8. – 15 с.
3. Пат. № 29853А Україна, МКИ⁶ С 25В 1/12, С 25В 11/03. Пристрій для одержання водню / О. С. Жиров, В. В. Соловей, О. О. Макаров (Україна). – № 97084339; Заявл. 21.08.97; Опубл. 29.12.99, Бюл. № 8. – 9 с.
4. Пат. № 18579 Україна, МПК⁶ С 25В 1/02. Пристрій для одержання водню високого тиску / В. В. Соловей, А. А. Шевченко, О. С. Жиров, О. О. Макаров (Україна). – № 200605150; Заявл. 10.05.06; Опубл. 15.11.2006, Бюл. № 11. – 4 с.
5. Повышение эффективности процесса генерации водорода в электролизерах с газопоглощающим электродом / В. В. Соловей, А. А. Шевченко, И. А. Воробьева, В. М. Семикин, С. А. Коверсун // Вестн. Харьков. нац. автотомоб.-дор. ун-та, 2008. – № 43. – С. 69–72.
6. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

Поступила в редакцию 25.12.14