

ВАДАРОДНАЯ ЭНЕРГЕТЫКА

УДК 661.249

Г. А. ГРИШАЕВА, Н. Я. ШУЛЕПОВА, А. Н. ТРЕТЬЯК, Г. И. НОВИКОВ

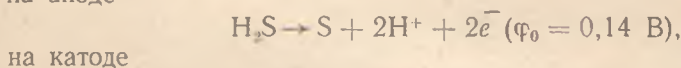
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H₂S

1. Выбор способа электрохимического разложения H₂S. Получение дешевого водорода является актуальной проблемой водородной энергетики. Одним из направлений удешевления получаемого водорода является одновременное производство наряду с основным продуктом другого целевого продукта.

В работе [1] показано, что сероводород представляет большой интерес как источник не только водорода, но и серы.

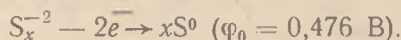
В настоящей работе исследуется возможность электрохимического разложения сероводорода для получения указанных продуктов. Последнее можно осуществлять электролизом водных растворов и на цеолитах.

При электрохимическом разложении H₂S в кислом электролите, например H₂SO₄, на электродах должны протекать следующие реакции:

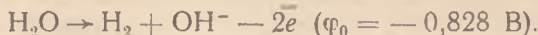


Следовательно, электрохимическое разложение H₂S в кислом электролите требует равновесной разности потенциалов ~0,14 В.

Если электрохимическое разложение H₂S проводить в щелочном электролите, то возможно образование сульфидов и полисульфидов с последующим окислением их на аноде до серы [2]:



На катоде выделяется водород:



Таким образом, электрохимическое разложение H₂S в щелочном электролите требует равновесной разности потенциалов ~1,3 В. Его можно осуществлять и на алюмосиликатах в виде цеолитов с общей формулой M_{1/n}·AlO₂·ySiO₂·zH₂O, где M—металл, n—валентность. Цеолиты характеризуются микропористостью с определенным размером пор. Для температур 200—400 °С размер пор составляет 5 Å [3]. При данных температурах на аноде происходит окисление H₂S с образованием расплавленной серы, на катоде выделяется водород. Для осуществления электрохимического разложения H₂S на цеолитах необходимо, чтобы цеолит обладал ионной проводимостью в H⁺ форме и разделял поверхность анода и катода. Таким образом, нужно обеспечить устройство электролизера для осуществления данного процесса.

На основании литературных данных можно сделать вывод, что для исследования представляет интерес электрохимическое разложение сероводорода в кислых электролитах.

Поскольку реакция выделения водорода в кислых электролитах достаточно изучена, в настоящей работе исследован анодный процесс окис-

ления H_2S в 4,5 н. растворе H_2SO_4 как наиболее электропроводном электролите.

2. Электроокисление H_2S в 4,5 н. растворе H_2SO_4 . Согласно литературным данным [4], для электрохимического окисления H_2S в кислом электролите рекомендуют применять электроды из MoS_2 или WS_2 с электропроводной добавкой WC и графита.

Сульфиды вольфрама и молибдена были синтезированы нами по методике, описанной в [5]. Полученные препараты анализировались химическим и рентгеновским методами на молибден, вольфрам и серу и соот-

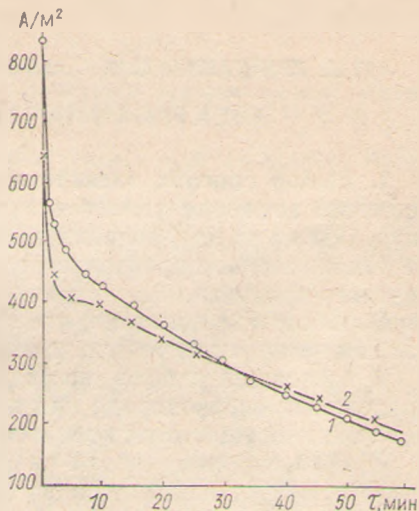
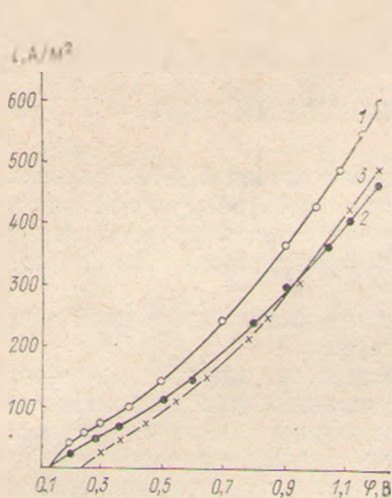


Рис. 1. Поляризационные кривые электроокисления H_2S в зависимости от состава электрода: 1 — АГ-3+ WS_2 ; 2 — АГ-3+ MoS_2 ; 3 — АГ-3

Рис. 2. Потенциостатические кривые окисления H_2S в зависимости от состава электрода: 1 — АГ-3+ WS_2 ; 2 — АГ-3

ветствовали составу MoS_2 и WS_2 . В качестве электропроводной добавки использовался активированный уголь АГ-3.

Мерой электрохимической активности электрода по отношению к электроокислению H_2S является скорость электродного процесса, равная плотности поляризующего тока и определяемая при прочих равных условиях потенциалом электрода. Из приведенных на рис. 1 поляризационных кривых видно, что при одном и том же потенциале скорость реакции электроокисления H_2S в 4,5 н. растворе H_2SO_4 зависит от состава электрода. Наибольшей электрохимической активностью обладают электроды с WS_2 (при $\phi=1,2$ В, $i=600$ А/м² (кривая 1)). Активность электродов с MoS_2 (кривая 2) незначительно выше активности электродов из активированного угля без катализатора (кривая 3) и в ограниченной области потенциалов (от 0,26 до 0,99 В).

Из представленных на рис. 2 потенциостатических кривых видно, что при потенциале $\phi=1,2$ В не устанавливается стабильной скорости электроокисления H_2S . Это, по-видимому, связано с тем, что сера, выделяющаяся на аноде и находящаяся в электролите, блокирует поверхность электрода, поэтому важной задачей при осуществлении электрохимического разложения H_2S в водных электролитах является удаление серы с поверхности электрода и из электролита.

Summary

The analysis of literature data on electrochemical H_2S decomposition is presented. It is experimentally shown that in H_2S electrolysis the sulphur should be removed from the anode surface and electrolyte.

Литература

1. Новиков Г. И. К вопросу о перспективах водородной энергетики.— В сб.: Химия и химическая технология. Мн., 1980, вып. 15, с. 45—47.
2. Богомолова З. В., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. Электрохимическое осаждение серы из полисульфидных растворов.— ЖПХ, 1979, т. 52, вып. 9, с. 2008.
3. Пат. 3266941 (США).
4. Пат. 1924356 (ФРГ).
5. Опаловский А. А., Федоров В. Е. Халькогениды молибдена.— Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 3, с. 427—459.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
08.07.81

УДК 621.352.6

Г. И. НОВИКОВ, А. А. МАЛЫШЕВ, А. Л. КУЗЬМЕНКО

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВИМОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Большой объем информации, относящейся к способам производства водорода из воды в замкнутых ступенчатых циклах, объясняется возросшим интересом к этому новому виду энергоносителя. Однако многообразие различных вариантов циклических процессов, описанных в литературе [1—5], можно связать с отсутствием достаточно четких разработок критериальных условий их осуществимости. Критерии, выполнение которых свидетельствует о реальности каждого из предложенных циклов разложения воды, следующие:

- термодинамический; указывает на возможность осуществления процесса с позиций закона сохранения энергии;
- технологический; включает энергомассопоточные и кинетические характеристики рассматриваемого процесса;
- аппаратурный; выполнение его связано с поиском конструкционных материалов, разработкой оптимальных конструкций аппаратов и т. д.;
- экономический; завершает стадию исследований и показывает эффективность предлагаемого процесса.

Термодинамический критерий осуществимости различных способов получения водорода из воды был подробно исследован [6—9]. Показано, что применение ступенчатых циклов приводит к значительному снижению максимальной температуры процесса по сравнению с прямым термоллизом водяного пара. Однако вопрос о влиянии числа ступеней на массопоточные и энергетические характеристики в таких циклах не обсуждался.

Данная работа является продолжением исследований в области поиска критериальных условий осуществимости замкнутых процессов разложения воды и посвящена разработке технологического критерия, суть которого заключается в корреляционной взаимосвязи энергозатрат с массовыми потоками в различных циклах получения водорода.

Циклический процесс разложения воды в общем виде может быть представлен следующим образом:

