

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)

Факультет Энергетический

Кафедра “Теоретические основы электротехники”

Разработка устройства получения водорода из воды (электролизера) для
накопителя электрической энергии

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 13.03.02 . 2018. 225 ПЗ ВКР

Руководитель работы (должность)

_____/В.О. Розкин/

к.т.н., доцент

_____ 2018 г.

Автор работы

Студент группы П-474

_____/В.Д. Николаева/

_____ 2018 г.

Нормоконтролёр (должность)

_____/С.А. Ганджа /

Зав. каф. ТОЭ

_____ 2018 г.

АННОТАЦИЯ

Николаева В.Д. , Разработка устройства получения водорода из воды (электролизера) для накопителя электрической энергии. – Челябинск: ЮУрГУ, П-474, 2018, 61 с., 13 ил., 3 табл., библиогр. список – 21 наим.

Выполнен расчет электролизера воды. Из известного количества метилового спирта найдено необходимое количество водорода, которое должна производить данная установка и, исходя из этого значения, она выбрана.

На основании расчетов подобран импульсный источник питания, необходимый для поддержания номинального режима работы без перебоев.

Все расчеты и оформление выполнены с использованием программных комплексов «Mathcad», «Microsoft Office», «Solid Works».

					<i>13.03.02.2018.225 ПЗ ВКР</i>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Николаева В.Д.</i>			<i>Разработка устройства получения водорода из воды (электролизера) для накопителя электрической энергии</i>	<i>Лит.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Провер.</i>		<i>Розкин В.О.</i>						61
<i>Реценз.</i>						<i>ЮУрГУ кафедра ТОЭ</i>		
<i>Н. Контр.</i>		<i>Ганджа С.А.</i>						
<i>Утверд.</i>		<i>Розкин В.О.</i>						

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР УСТРОЙСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ (ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА) ДЛЯ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ.....	6
1.1 Обзор существующих методов производства метилового спирта.....	6
2 Электрохимия	9
2.1 Электродный потенциал	14
2.2 Электродные реакции	17
2.3 Электрохимические методы анализа.....	20
2.3.1 Кондуктометрия	21
2.3.2 Потенциометрия	25
2.3.3 Вольтамперометрия	26
2.3.4 Амперометрия.....	27
2.3.5 Кулонометрия	28
3 Обзор существующих методов получения водорода	29
3.1 Основные способы получения водорода	29
3.2 Получения водорода путем конверсии природного газа	29
3.3 Получение водорода на основании способа газификации угля	30
3.4 Получение водорода способом электролиза воды.....	30
3.5 Ядерные реакторы для получения водорода	31
3.6 Получение водорода из биомассы.....	31
4 Электролиз воды.....	32
4.1 Электролизер	32
4.1.1 Виды и типы.....	34
4.1.2 Устройство	34
4.1.3 Принцип действия	35
4.1.4 Применение.....	37

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		3

4.2 Получение водорода путем электролиза воды.....	38
ГЛАВА 2. РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ	42
2.1 Технические характеристики электролизера марки СЭУ-20	52
2.2 Модель электролизера СЭУ - 20 выполненная в программе Solid Works ..	53
2.3 Побочные продукты электролиза воды	55
ГЛАВА 3. ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА	
3.1 Источник питания электролизера марки СЭУ-20.....	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	60

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		4

ВВЕДЕНИЕ

Ограниченные запасы ископаемого топлива и глобальное загрязнение окружающей среды заставило человечество искать возобновляемые альтернативные источники такой энергии, чтобы вред от ее переработки был минимальным при приемлемых показателях себестоимости производства, переработки и транспортировки энергоресурсов.

Современные технологии позволяют использовать имеющиеся альтернативные энергетические ресурсы, как в масштабе целой планеты, так и в пределах энергосети квартиры или частного дома.

Бурное развитие жизни на протяжении нескольких миллиардов лет наглядно доказывает обеспеченность Земли источниками энергии. Солнечный свет, тепло недр и химический потенциал позволяют живым организмам осуществлять множественные энергетические обмены, существуя в среде, созданной физическими факторами – температурой, давлением, влажностью, химическим составом.

Одним из альтернативных источников энергии является получение электрической энергии из спирта, данный метод подразумевает несколько стадий, но в работе описывается стадия разработки устройства получения водорода из воды (электролизера) для накопителя электроэнергии. Этот метод можно считать экологически чистым, будет перерабатываться большое количество метилового спирта. По мере прохождения всех стадий технологического процесса будет выделяться большое количество кислорода, что в свою очередь благоприятно скажется на экологии мегаполисов.

Целями данной выпускной квалификационной работы являются:

- расчет установки для получения водорода электролизом воды
- выбор соответствующего оборудования
- выбор источника питания электролизера

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		5

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР УСТРОЙСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ (ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА) ДЛЯ НАКОПИТЕЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

1.1 Обзор существующих методов производства метилового спирта

Известно несколько способов получения метанола: сухая перегонка древесины и лигина; термическое разложение солей муравьиной кислоты; синтез из метана через метилхлорид с последующим омылением, и, наконец, неполное окисление метана на катализаторах или без катализаторов под давлением. Из перечисленных способов промышленностью освоено лишь получение метанола сухой перегонкой древесины. Этот метод, еще 60 лет назад бывший единственным освоенным процессом, в настоящее время потерял свое промышленное значение и вытеснен синтезом метанола из оксидов углерода и водорода на катализаторах.

Производство метанола из оксидов углерода и водорода впервые было осуществлено в Германии в 1923г. Процесс проводился под давлением 25-35 Мпа на цинк-хромовом катализаторе при температурах 320-380 °С. Благодаря ряду экономических и технических преимуществ метод получил быстрое повсеместное развитие и непрерывно совершенствовался на всех стадиях процесса. К настоящему времени увеличились масштабы производства, изменилась структура сырьевой базы, резко расширился круг потребителей метанола.

В 60-х годах в Англии был разработан и освоен промышленностью синтез метанола под давлением около 5 МПа на медьсодержащем низкотемпературном катализаторе. Это подняло производство метанола на новую технологическую ступень, упростило аппаратное оформление стадии синтеза, улучшило качество метанола-сырца и экономические показатели процесса. В 70-е годы в связи с разработкой крупных одноагрегатных производств метанола мощностью до 400-700 тыс. т в год давление на стадии синтеза при использовании медьсодержащих катализаторов

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		6

Было поднято до 8-10 Мпа. В настоящее время практически вновь создаваемые производства метанола основаны на синтезе его из оксидов углерода и водорода в присутствии низкотемпературных катализаторов под давлением 5-10 Мпа.

Первое производство метанола в СССР было создано в 1934 г. На Новомосковском комбинате. Сырьем служил водяной газ, получаемый газификацией кокса. Синтез проводили под давлением 25 Мпа на цинк-хромовом катализаторе, ректификацию осуществляли периодически. В послевоенный период было создано несколько производств с агрегатами мощностью 25-30 тыс. т в год под давлением 30-32 Мпа. Эти агрегаты комплектовались в основном оборудованием, предназначенным ранее для других целей.

В 60-е годы были разработаны и построены агрегаты для производства метанола мощностью 35-40 тыс. т в год, и синтез осуществляли под давлением 31 МПа на цинк-хромовом катализаторе из газа, полученного парокислородной конверсией природного газа. Эти агрегаты отражали все достижения того времени в области синтеза метанола под высоким давлением.

В этот же период был исследован, а в 70-е годы реализован на практике оригинальный процесс получения метанола из синтез-газа, являющегося отходом производства ацетилен, под давлением 5 МПа на медь-содержащем катализаторе. Мощность таких агрегатов, определяемая ресурсом синтез-газа, составляет 100-115 тыс. т в год.

Возрастание спроса на метанол привело к тому, что темпы роста его производства в СССР в 60-70-е годы значительно превышали темпы роста других видов химической продукции.

Такие темпы предопределили дальнейшее увеличение единичной мощности агрегатов. В настоящее время находятся в стадии строительства агрегаты для производства метанола на базе природного газа мощностью 750 тыс. т в год с синтезом на медьсодержащих катализаторах под давлением 8-10 МПа.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		7

Наиболее рациональным с точки зрения технологии сырьем для синтеза метанола является природный газ и газы нефтедобычи, хотя метанол можно получать из различных твердых видов сырья. В связи с проявляющейся нехваткой сырья нефтяного происхождения и развивающемся исключительно емкими потребителями метанола внимание исследователей в последние годы вновь направлено на использование относительно дешевого твердого топлива, в том числе бурых углей и сланцев. Разработки ведутся с привлечением последних достижений техники и максимальным использованием энергетических возможностей, как на стадии подготовки сырья, так и на стадии синтеза.

Интенсивное производство метанола обуславливается постоянно расширяющимися многообразными сферами его применения.[2]

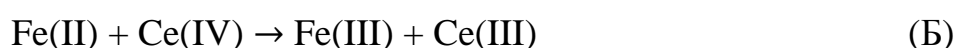
					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>8</i>

2 Электрохимия

Термин «электрохимия» объединяет два вида явлений: электрические и химические. Однако любой химический процесс связан с перегруппировкой заряженных частиц — атомных ядер и электронов, а потому химические и электрические явления, строго говоря, неразделимы. Таким образом, понятие электрохимии как одного из разделов химической науки уже, чем это вытекает из ее названия. Чтобы установить круг явлений, которые рассматриваются электрохимией, необходимо остановиться на различии между химической и электрохимической реакциями. Любую окислительно-восстановительную химическую реакцию можно рассматривать с точки зрения сопряженных процессов окисления и восстановления. Например, в реакции образования воды:



атомы кислорода восстанавливаются (принимают электроны), а атомы водорода окисляются (отдают электроны). Если слить растворы солей двухвалентного железа и четырехвалентного церия, то в химической реакции



роль окислителя будет играть ион Ce(IV) , а роль восстановителя — ион Fe(II) . Условием протекания химической реакции в приведенных примерах является возникновение электронного перекрытия, возможного только при сближении реагирующих частиц на достаточно малое расстояние. В результате такого перекрытия становится возможным переход электрона от восстановителя к окислителю. Если реакции осуществляются в объеме раствора (гомогенные реакции), то никаких ограничений на местонахождение реакционной зоны не накладывается. Реакции (А) и (Б) можно осуществить и электрохимическим

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		9

путем. При этом окислитель и восстановитель пространственно разделены, а передача электронов осуществляется при помощи металлических проводников (рис. 1.1).

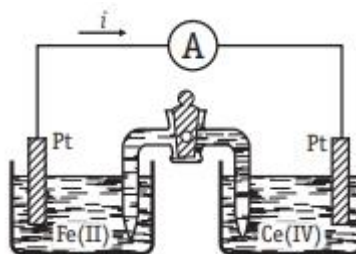
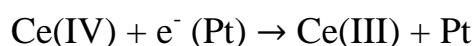
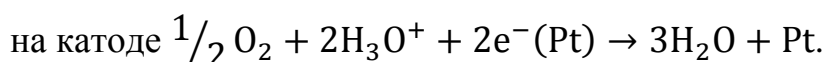


Рисунок 1.1 – Схема электрохимической цепи, в которой протекает реакция $\text{Fe(II)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Ce(III)}$

Пластика из платины, опущенная в раствор с ионами Fe(II) , является электродом, который принимает электроны: $\text{Fe(II)} + \text{Pt} \rightarrow \text{Fe(III)} + e^-(\text{Pt})$. Этот электрод называют анодом. Электроны по внешней цепи переходят с анода на другой платиновый электрод, погруженный в раствор с ионами Ce(IV) . На этом электроде (катоде) происходит реакция восстановления:



Таким образом, в результате суммирования процессов на катоде и аноде осуществляется реакция (Б). Аналогичным образом, подводя кислород и водород к двум платиновым электродам, погруженным в раствор кислоты, можно осуществить и реакцию (А):



Электрохимические реакции являются гетерогенными, т. е. могут протекать только вблизи межфазной границы. Перенос электрона оказывается в данном

случае следствием электронного перекрывания между одним из реагентов и электродом, поэтому условием переноса становится приближение реагента к электроду. Соответственно, для электродных реакций, в отличие от гомогенных, очень важную роль играет строение границы раздела между электродом и раствором. Существенное значение имеет также направленность потоков окислителя и восстановителя (в ходе гетерогенной реакции поток частиц реагента всегда направлен к поверхности электродов, а поток частиц продуктов реакции — от поверхности электродов в объем раствора или в объем электрода).

Важным следствием этих различий является то, что большая часть энергии химического превращения при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую энергию, тогда как в условиях постоянного объема вся энергия гомогенной химической реакции выделяется в виде теплоты. Вследствие характерных особенностей электрохимических процессов электрохимия выделяется в самостоятельный раздел физической химии. Как видно из рис. 1.1, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система — электрохимическая цепь. Основные элементы такой цепи — металлические или полупроводниковые электроды, проводник второго рода 1 (конденсированная ионная система — раствор электролита, его расплав или твердый электролит) и границы раздела фаз: между металлом или полупроводником и электролитом, между двумя различными металлами и/или полупроводниками и между двумя различными электролитами. Закономерности протекания тока в электрохимической цепи, а также закономерности электрохимического равновесия определяются свойствами всех этих элементов. Строение металлов и полупроводников, а также их электропроводность много лет традиционно являлись предметом физических, а не химических исследований, поэтому электрохимия изучала в основном ионные системы (проводники второго рода) и границы раздела фаз с точки зрения их структуры и механизма переноса заряженных частиц. В настоящее время происходит резкое расширение круга электродных материалов, и рамки электрохимических исследований все больше

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		11

раздвигаются, аккумулируя традиционные физические направления. Для электрохимических процессов, протекающих на межфазных границах, естественно, применимы законы сохранения вещества и энергии. Закон сохранения вещества применительно к электрохимическим превращениям на электродах принимает форму двух хорошо известных законов Фарадея:

1) количество вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорционально силе тока и времени электролиза;

2) при постоянном количестве пропущенного через электрод электричества масса продукта реакции пропорциональна его химическому эквиваленту.

Оба закона Фарадея можно объединить следующим простым выражением:

$$n = \frac{Q}{F} \quad (1)$$

где n — число грамм-эквивалентов вещества, вступившего в электрохимическую реакцию при пропускании через границу раздела фаз Q кулонов электричества; $F = 96485$ Кл/г·экв — число Фарадея.

Что же касается закона сохранения энергии при электрохимических превращениях, то для его конкретизации требуется углубленное исследование как равновесных, так и неравновесных свойств электрохимических систем. Итак, электрохимия — это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов). Электрохимия, таким образом, охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах — как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границе раздела и в объеме фаз. Возникновение электрохимии, изучающей свойства и закономерности электрохимических цепей, связано с построением первой такой цепи. В 1791 г. Итальянский естествоиспытатель Л. Гальвани, изучая

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		12

физиологические свойства препарированной лягушки, случайно реализовал своеобразную электрохимическую цепь, состоящую из мышцы лягушки и двух различных металлов. В 1800 г. Другой итальянский ученый А. Вольта сконструировал первый химический источник тока — «вольтов столб», который состоял из серебряных и оловянных электродов, разделенных пористыми прокладками, смоченными раствором соли. После этого события необычные свойства электрохимических цепей стали предметом изучения новой науки — электрохимии. Электрохимическая цепь (см. рис. 1.1) работает как химический источник тока: в ней электрический ток возникает в результате самопроизвольно протекающей реакции (Б). Наоборот, при помощи электрохимической цепи и внешнего источника тока можно осуществлять различные химические превращения в растворе или расплаве электролита. Такая электрохимическая цепь работает как электролизер. Простейший пример электролиза — разложение воды на кислород и водород.

И работа химических источников тока, и процессы электролиза имеют большое практическое значение. Теоретическая электрохимия на основе законов, которым подчиняется поведение электрохимических цепей, позволяет сделать рациональный выбор системы и установить наиболее оптимальный режим работы источника тока или электролизера. Кроме того, электрохимия имеет фундаментальное общетеоретическое значение, поскольку рассматривает закономерности перехода электронов при протекании химических и электрохимических реакций. Один из традиционных разделов теоретической электрохимии — теория электролитов — занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств гомогенных систем — электролитов (иногда этот раздел называют ионикой). Другой раздел — электрохимия гетерогенных систем — изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные границы (в этом случае иногда употребляют термин электродика). Такая классификация является не вполне

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		13

совершенной. Она справедлива в том случае, если границы раздела возникают между однофазными проводниками первого и второго рода, и, следовательно, на таких границах изменяется характер электрической проводимости: электронная проводимость металла или полупроводника сменяется ионной проводимостью раствора, расплава или твердого электролита. Однако многие конденсированные ионные системы, выступающие в качестве реальных электролитов, заведомо неоднородны. В то же время многие проводники второго рода или композиции со смешанной проводимостью могут функционировать как электродные материалы (т. е. источники или акцепторы электронов в ходе электрохимических реакций).[1]

2.1 Электродный потенциал

Возможность активного электрохимического взаимодействия металла с электролитом обусловлена наличием ионов металла в электролите и свободных электронов в самом металле.

При непосредственном контакте металла с электролитом на поверхности их раздела возникает некоторый скачок потенциала (разность потенциалов). Механизм возникновения скачка потенциала на металле по современным воззрениям представлен на рисунке 1.2.

Каждому металлу при его взаимодействии с электролитом присуща определенная электролитическая упругость растворения, т. е. способность посылать в окружающий раствор свои положительно заряженные ионы.

Величина упругости растворения для различных металлов различна и зависит от химической природы самого металла, свойств электролита, температуры и других внешних условий.

Упругости растворения отвечает обратный процесс, т. е. переход ионов данного металла из раствора и осаждение их на поверхности металла.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		14

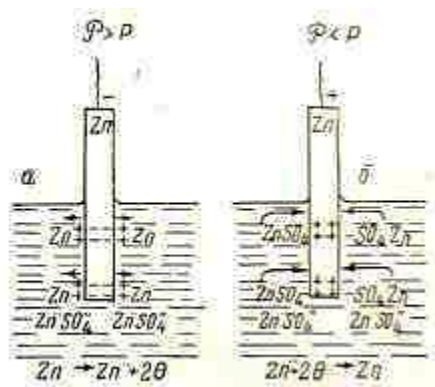


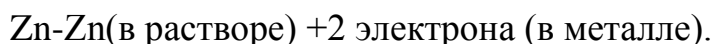
Рисунок 1.2 - Образование двойного электрического слоя:

а—при выходе иона металла из электрода в раствор;

б—при выходе иона из раствора на металл

Противодействие раствора электролитической упругости растворения носит название осмотического давления на металл.

Если пластинку какого-либо металла, например цинка, поместить в электролит, содержащий ионы Zn-в концентрации, при которой упругость растворения P будет больше осмотического давления p , то в электролит перейдет некоторое количество ионов



В результате этого процесса пластинка цинка приобретет отрицательный заряд (рис. 1.2, а).

Отделившиеся от пластинки цинка положительно заряженные ионы группируются около ее поверхности под влиянием электростатического притяжения отрицательно заряженного металла.

В равновесном положении на границе металл — электролит образуется двойной электрический слой: поверхность металла заряжена отрицательно, окружающий его слой электролита положительно; между цинком и электролитом возникла некоторая разность потенциалов. Переходя к принятым обозначениям, получим:

$$P > p; E > 0 \quad (2)$$

где E — заряд электрода.

При обратном соотношении упругости растворения и осмотического давления, т. е. при $P < C p$ (рис.1.2, б), возможном при некоторой иной концентрации электролита, ионы цинка начнут осаждаться на поверхности металла, сообщая ему положительный заряд. При этом прилегающий к поверхности металла слой электролита зарядится отрицательно за счет отрицательных зарядов анионов SO_4 , которые сгруппируются около металла.

В результате установившегося равновесия опять образуется двойной электрический слой, причем заряд металла по отношению к заряду раствора будет положительным:

$$P < p; E > 0 \quad (3)$$

В случае равенства упругости растворения металла и осмотического давления его ионов обмена зарядами между металлом и электролитом не произойдет — в результате не возникнет между ними и разности потенциалов, т. е. при $P = p E = 0$.

Возникающая разность потенциалов называется электродным потенциалом или пограничным скачком потенциала.

Величина равновесного электродного потенциала, т. е. потенциала металла, находящегося в растворе собственной соли, зависит от концентрации ионов в этом электролите.

При погружении металла в раствор, содержащий ионы другого металла, на границе металл — электролит также будет происходить скачок потенциала. Однако потенциал металла в этом случае сильно отличается от его равновесного электродного потенциала и называется неравновесным.

Электродвижущая сила (э. д. с.) любого гальванического элемента, состоящего из двух различных электродов, равна разности скачков потенциалов на границе раздела между электролитом и каждым из электродов в отдельности.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		16

Значение потенциала одиночного электрода относительно раствора может быть определено измерением э. д. с. цепи, состоящей из данного электрода и другого так называемого стандартного электрода, потенциал которого известен. В качестве стандартного принимается потенциал нормального водородного электрода, условно равный нулю.

Потенциал металла, измеренный в нормальном (с концентрацией 1 г — эквивалент на 1 л) растворе собственной соли и отнесенный к нормальному водородному электроду, называется нормальным электродным потенциалом.[13]

2.2 Электродные реакции

Электродные реакции – это гетерогенные процессы, и их кинетика определяется закономерностями переноса заряда и массопередачи. В некоторых случаях необходимо учитывать также сопряженные химические реакции. Причем сопряженные реакции могут протекать исключительно на поверхности электрода (гетерогенные, или поверхностные, реакции) или же в околоэлектродном пространстве (гомогенные, или объемные, реакции). Они могут предшествовать переносу заряда или следовать за ним; возможны также химические превращения промежуточных продуктов электролиза. Электродная реакция, сопровождающая протекание тока через электрод и обнаруживаемая посредством химического анализа, складывается в общем случае из целого ряда последовательных ступеней. Одну из главных задач при изучении кинетики электродных процессов составляет установление действительного ряда ступеней, из которых складывается аналитически определенная электродная реакция. Следующая задача состоит в определении их скорости, которая, согласно закону Фарадея, пропорциональна плотности тока. Для решения этих двух задач необходимо установить зависимость плотности тока, а значит, и скорости реакции от электродного

						Лист
						17
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР	

потенциала, концентрации участвующих веществ и других переменных, например от температуры.

В полной аналогии с кинетическими закономерностями химических процессов скорость электродной реакции задается ее самой медленной стадией. Именно наиболее затрудненные стадии и определяют величину и характер полного перенапряжения.

Процессы электролиза, протекающие в системе твердое тело – электролит, являются гетерогенными и включают в себя следующие стадии, характерные для всех гетерогенных процессов (отдельные стадии не обязательно протекают раздельно и некоторые из них могут отсутствовать):

1. Массоперенос из объема раствора к границе раздела между раствором и электродом для восполнения концентрации компонентов, израсходованных в процессе протекания реакций на электродах. Обычно массоперенос происходит за счет диффузии. Однако, когда реагирующие частицы заряжены, электрическое поле оказывает существенное влияние на массоперенос.

2. Адсорбция ионов или молекул, участвующих в электрохимическом процессе, в области двойного электрического слоя, который непосредственно контактирует с поверхностью электрода.

3. Хемосорбция комплексообразующих ионов или молекул, приводящая к частично обобществленной электронной структуре с ионами, локализованными на поверхности электрода.

4. Удаление ионов из кристаллической решетки, в которой остаются электроны. В случае самопроизвольного растворения или восстановления оставшиеся электроны потребляются при восстановлении или окислении деполяризатора. Эта стадия является “истинной” электрохимической реакцией (электродной реакцией), известной также как стадия переноса заряда.

5. Адсорбция первичных продуктов реакции на поверхности.

6. Десорбция первичных продуктов.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>18</i>

7. Последующие химические превращения первичных продуктов (иногда уже в адсорбированном состоянии).

8. Удаление конечных продуктов реакции с поверхности, что обеспечивает дальнейший перенос заряда. Этот процесс всегда включает диффузию.

Поскольку эти стадии протекают одна за другой, в соответствии с законами кинетики реакций последовательных процессов, скорость суммарного процесса определяется наиболее затрудненной (самой медленной) стадией. При изучении механизма реакции основная задача состоит в выявлении этой стадии. Понятия “медленная” и “быстрая” реакции не означает, что та или иная стадия протекают с различной скоростью. В действительности все стадии электродного процесса протекают с одинаковой скоростью, а используемые понятия характеризуют лишь возможность этих стадий.

Так, при быстрой электрохимической реакции и медленной диффузии устанавливается такое состояние у поверхности электрода, при котором реакция могла бы протекать с большой скоростью, но медленная диффузия этому препятствует. Напротив, в случае медленной электродной реакции и быстрой диффузии скорость последней оказывается сниженной, так как медленный расход реагирующего вещества не создает достаточно большой разности концентраций, необходимой для развития диффузии.

В зависимости от того, какая из стадий является более медленной, различают электрохимическую и диффузионную кинетику электродного процесса.

Скорость электродного процесса принято выражать в виде плотности тока. Эта величина лишь формально отличается от единиц скоростей, принятых в других областях кинетики реакций, а именно: когда скорость реакции v , отнесенная к 1 см^2 поверхности электрода, выражается в моль/(с·см²), а превращение одного моля сопровождается переносом заряда величиной zF , плотность тока равна:

$$J = zFv \quad (4)$$

									Лист
									19
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР				

В любой конкретной реакции j и v различаются только константой; следовательно, j действительно соответствует скорости электрохимического процесса.[14]

2.3 Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа - это совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества.

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на процессах, протекающих на электродах или межэлектродном пространстве. Их достоинством является высокая точность и сравнительная простота как оборудования, так и методик анализа. Высокая точность определяется весьма точными закономерностями используемыми в ЭХМА. Большим удобством является то, что в этом методе используют электрические воздействия, и то, что результат этого воздействия (отклик) тоже получается в виде электрического сигнала. Это обеспечивает высокую скорость и точность отчета, открывает широкие возможности для автоматизации. ЭХМА отличаются хорошей чувствительностью и селективностью, в ряде случаев их можно отнести к микроанализу, так как для анализа иногда достаточно менее 1 мл раствора.

По разновидностям аналитического сигнала подразделяют на:

- 1) кондуктометрию - измерение электропроводности исследуемого раствора;
- 2) потенциометрию - измерение бестокового равновесного потенциала индикаторного электрода, для которого исследуемое вещество является потенциопределяющим;

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>20</i>

3) кулонометрию - измерение количества электричества, необходимого для полного превращения (окисления или восстановления) исследуемого вещества;

4) вольтамперометрию - измерение стационарных или нестационарных поляризационных характеристик электродов в реакциях с участием исследуемого вещества;

5) электрогравиметрию - измерение массы вещества, выделенного из раствора при электролизе.[15]

2.3.1 Кондуктометрия

КОНДУКТОМЕТРИЯ (англ. conductivity электропроводность + греч, metreo мерить, измерять) — электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности каких-либо жидких сред (в т. ч. биологических). Электропроводность жидких сред является одной из характеристик их физ. состояния и хим. свойств. Регистрацию электропроводности можно производить в автоматическом режиме с высокой точностью (погрешности измерения не превышают сотых долей процента). Все это позволяет использовать К. при качественном и количественном анализе различных хим. веществ, при гематол, исследованиях, при изучении водно-солевого обмена, кислотно-щелочного баланса в организме и т. д.

При фиксированной концентрации и температуре электропроводность (L) слоя жидкости, расположенного между двумя электродами, прямо пропорциональна площади поверхности электродов (S) и обратно пропорциональна расстоянию (d) между ними:

$$L = k \left(\frac{S}{d} \right) \quad (5)$$

Коэффициент пропорциональности k называется удельной электропроводностью: $k = L$, если $S = 1$ и $d = 1$.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		21

В системе СИ электропроводность выражается в обратных омах (мо) или сименсах (См), за единицу удельной электропроводности принят $1 \text{ Ом}^{-1}\text{-м}^{-1}$. Часто используют понятия молярной (μ), эквивалентной (λ) и ионной ($\lambda\text{-}\lambda^+$) электропроводности, которые представляют собой электропроводность р-ров, содержащих соответственно 1 г-моль, 1 г-экв вещества и 1 г-ион ионов:

$$\lambda = kVN \quad (6)$$

где VN — объем раствора, в котором содержится 1 г-экв электролита;

$$VN = \frac{1}{C} \quad (7)$$

где CN — нормальная концентрация.

Впервые (1879) измерение электропроводности ряда р-ров осуществил Кольрауш (F. Kohlrausch), предложивший использовать с этой целью мостик Уитстона с питанием от переменного тока и электролитическую ячейку с плоскопараллельными электродами. Однако широкое применение кондуктометрических методов началось лишь в 20 в. в связи с общим прогрессом в области электроники, автоматики, электрохимии и т. д. Современная промышленность выпускает много типов кондуктометрических приборов различного назначения. Эти приборы в зависимости от принципа, заложенного в основу действия их датчиков, можно объединить в две группы: приборы с контактными и бесконтактными кондуктометрическими преобразователями.

Кондуктометрические контактные преобразователи (R-ячейки, контактные датчики и т. д.), отличаясь по конструктивным особенностям, имеют один общий основной элемент — электроды, погружаемые в исследуемую жидкость, через которые в рабочем режиме пропускают электрический ток. При этом регистрируются процессы, протекающие на границе электрод — жидкость. Источником рабочего напряжения служит электрический генератор низкой

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		22

частоты (до 1000 гц). Достоинством этих методов является возможность измерения с высокой точностью и возможность получения непосредственного отсчета измеряемой величины при соответствующей калибровке прибора. Недостаток — наличие поляризационных явлений, которые особенно проявляются в концентрированных растворах.

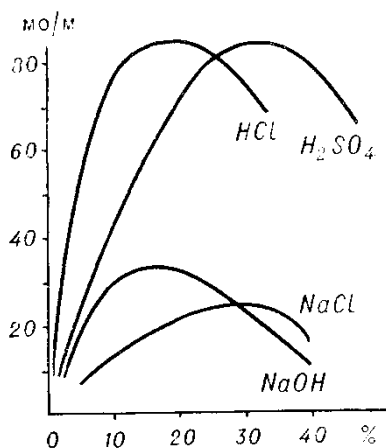


Рисунок 1.3 - Кривые, характеризующие зависимость электропроводности ряда веществ от концентрации растворов: каждая кривая имеет свою, характерную для данного вещества (электролита) форму, зависящую от его электрохимических свойств (ось ординат — удельная электропроводность, в мо/м; ось абсцисс — концентрация раствора, в %).

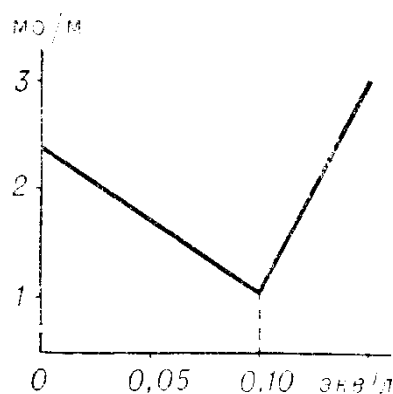


Рисунок 1.4 - Кривая титрования 0,1 н. раствора сильного основания сильной кислотой: участок кривой слева от точки эквивалентности (место излома кривой, соответствующее моменту нейтрализации) отражает динамику связывания ионов OH- основания ионами H+ кислоты; резкое возрастание электропроводности после нейтрализации основания обусловлено появлением избыточного

количества H^+ (ось ординат — удельная электропроводность, в мо/м; ось абсцисс — количество добавленной кислоты, в экв/л).

Кондуктометрические бесконтактные преобразователи регистрируют не процессы на границах раздела электрод — жидкость, а электрохим. свойства всей системы в целом, заключенной между электродами. Применяются токи низкой (до 20 кгц), высокой (до 100 Мгц) и сверхвысокой (>100 Мгц) частот. Поэтому высокочастотные методы применяются как косвенные, напр., для кондуктометрического титрования. Достоинством таких методов является возможность измерения электропроводности концентрированных, агрессивных и летучих жидкостей, а также отсутствие взаимодействия электродов с исследуемым веществом. При высокочастотном титровании используют два типа ячеек (емкостные и индуктивные). В емкостных ячейках исследуемый р-р связан с цепью сравнения прибора электрическим полем. Емкостные ячейки применяются для исследования электролитов с концентрацией до 0,4 М. При более высоких концентрациях применяют индуктивные ячейки, связующим звеном в которых является магнитное поле. Различают методы прямой К. и кондуктометрическое титрование. При прямой К. концентрацию каких-либо веществ в р-ре определяют по величине электропроводности. Непосредственные расчеты концентрации электролита проводят с помощью калибровочной кривой, построенной для каждого из определяемых веществ (рис. 1.3). При кондуктометрическом титровании (см. Титриметрический анализ) количество вещества (титранта), добавляемого к исследуемой жидкости, определяют по излому кривой изменения электропроводности в процессе титрования (рис. 1.4). Ошибка измерения при кондуктометрическом титровании не превышает обычно 0,02%. Разновидностью кондуктометрического титрования является хронокондуктометрическое титрование, при к-ром количественное определение веществ производят по времени, затрачиваемому при определенных условиях на титрование.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		24

С помощью различных методов К. определяют содержание солей в минеральных водах, контролируют процессы очистки и качества воды, определяют вредные примеси в молоке, винах, фруктовых соках и т. д. С помощью кондуктометрического титрования производят анализ алкалоидов, барбитуратов и других лекарственных веществ в хим.-фарм, промышленности, наблюдают за ходом ферментативных реакций и определяют на основе этого концентрацию различных соединений и элементарных ионов, являющихся субстратами или кофакторами ферментов. С помощью прямой К. проводят исследования биол, жидкостей для определения нарушений водно-солевого обмена в организме, контролируют ход процессов диализа, высаливания белков, адсорбции различных ионов на твердых осадителях (сорбентах) и т. д. К. положена в основу проведения специальных тестов (напр., С=N-гидролазный тест на беременность, тест «индекса деструкции» при дифференциальной диагностике некоторых заболеваний, гепариновый тест на ревматизм и т. д.). Методами К. можно изучать механизм свертывания крови, гемагглютинации и других процессов, протекающих в тканях, сосудах и различных органах.[16]

2.3.2 Потенциометрия

Как и любой другой физико-химический метод, потенциометрия бывает прямой и косвенной. В обоих случаях анализ проводят в потенциометрической ячейке, состоящей из двух электродов – электрода сравнения и индикаторного электрода, помещенных в исследуемый раствор. Во внешней электрической цепи электроды подключены к измерительному прибору – потенциометру, измеряющему разность потенциалов электродов ячейки или потенциал индикаторного электрода относительно потенциала электрода сравнения, который в данных условиях является величиной постоянной ($\varphi_{\text{ср}} = \text{const}$), тогда как потенциал индикаторного электрода таковой величиной не является ($\varphi_{\text{инд}} =$

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
						25
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

const). Эта разность носит название электродвижущей силы (ЭДС) потенциометрической ячейки:

$$\text{ЭДС} = \Delta\phi = \phi_{\text{ср}} - \phi_{\text{инд}} \quad (8)$$

Таким образом, пара электродов, погруженная в потенциометрическую ячейку с каким-либо раствором, представляет собой гальванический элемент, а разница потенциалов между ними – ЭДС гальванического элемента. Один электрод (сам по себе) представляет собой полуэлемент, обладающий в зависимости от условий собственным потенциалом. Так, при погружении пластинки какого-либо металла в воду на ее поверхности возникают процессы, приводящие к образованию двойного электрического слоя. Ионы металла из кристаллической решетки под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в воду, заряжая его положительно (ϕ^+). Электроны остаются на поверхности металла, заряжая ее отрицательно (ϕ^-). Между металлом и раствором устанавливается динамическое равновесие [17]:



2.3.3 Вольтамперометрия

Вольтамперометрия – высокочувствительный метод анализа не- органических и органических веществ в химических, биологических, геологических, экологических и других объектах. Метод основан на получении и изучении вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока (I), протекающего через электрохимическую ячейку от приложенного к ячейке напряжения (E).[18]

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		26

2.3.4 Амперометрия

Амперометрия – частный случай постоянноточковой вольтамперометрии, основанной на измерении тока при постоянном фиксированном значении потенциала в области предельного тока.

Амперометрия основана на измерении тока при фиксированном потенциале индикаторного электрода в перемешиваемых растворах (или в потоке) или на вращающемся дисковом электроде. Ток возникает в результате электрохимического окисления или восстановления электроактивного вещества при наложении импульса потенциала на индикаторный электрод. Гидродинамическую вольтамперометрию, т.е. вольтамперометрию с линейной разверткой в потоке или перемешиваемом растворе, используют для выбора рабочего потенциала, соответствующего плато предельного тока на кривой «ток – потенциал», полученной на электроде с постоянной площадью поверхности в растворе, содержащем электроактивное соединение и фоновый электролит.

Предельный ток, измеренный при электрохимическом восстановлении определяемого вещества Ox в гидродинамических условиях, т.е. в условиях конвективной диффузии, можно выразить следующим образом:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot m_{Ox} \cdot C_{Ox} \quad (10)$$

где m_{Ox} – число переноса, не зависящее от скорости потока; C_{Ox} – концентрация определяемого вещества.

Если число переноса постоянно, то изменение концентрации определяемого вещества можно контролировать, измеряя силу тока. Постоянство m_{Ox} поддерживают, сохраняя постоянной толщину диффузионного слоя, т.е. перемешивая раствор или позволяя ему течь, или вращая с постоянной скоростью дисковый электрод:

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		27

$$m_{Ox} = D_{Ox} / \delta_{Ox} \quad (11)$$

где D_{Ox} – коэффициент диффузии; d_{Ox} – толщина диффузионного слоя.

Считается, что в неподвижном слое раствора (слое Прандтля) имеет место линейная диффузия. В амперометрии при движении раствора толщина диффузионного слоя остается постоянной и таким образом регистрируется стационарный ток, не зависящий от времени.[19]

2.3.5 Кулонометрия

Кулонометрия – электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества. Это простой, надежный, высокочувствительный метод, позволяющий проводить анализ с достаточно высокой точностью (погрешность измерений в прямой кулонометрии составляет 0,05 – 0,1%, а в кулонометрическом титровании – 0,1 – 0,3%) и экспрессностью, что позволяет автоматизировать процесс аналитического контроля и дает возможность управлять им дистанционно. В настоящее время, несмотря на вышеперечисленные достоинства, данный метод не нашел широкого применения в аналитической практике, что объясняется прежде всего отсутствием методологической базы.[20]

										Лист
										28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>					

3 Обзор существующих методов получения водорода

3.1 Основные способы получения водорода

Несмотря на множество преимуществ использования водорода в качестве источника топлива, таких как высокая энергоэффективность, экологичность, неограниченность запасов водородная энергетика пока что находится в зачаточном состоянии развития. В первую очередь это связано с тем, что получение водорода в чистом виде довольно дорогостоящий процесс.

Поиск путей решения этой задачи — несколько, и ученые не прекращают разработки в области поиска оптимального способа получения водорода в промышленных масштабах. Если эту задачу удастся успешно решить, водородная энергетика прочно обоснуется в качестве неотъемлемой части общей энергетической системы, а многие проблемы современного человечества уйдут на задний план.

Сегодня существует несколько способов получения водорода в промышленности. Основные из них — паровая конверсия природного газа, газификация угля, электролиз воды, использование специальных ядерной реакторов, использование биосырья.

3.2 Получения водорода путем конверсии природного газа

Это способ получения водорода основан на том, что природный газ или метан в присутствии катализатора смешивается с предварительно разогретым до температуры 750-950°C водяным паром.

Больше половины водорода, получаемого промышленным путем в мире, производится способом конверсии природного газа. Стоимость водорода, полученного таким способом находится в пределах 1,8-4,5 \$/кг.

В ближайшем будущем рассчитывать на значительное снижение стоимости водорода, полученного из природного газа не стоит, вряд ли цена опустится ниже

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		29

1,5 \$/кг. Кроме того, запасы природного газа на нашей планете ограничены, что также является проблемой.

3.3 Получение водорода на основании способа газификации угля

Данный способ получения водорода заключается в том, что уголь нагревается с водяным паром без доступа воздуха до температуры 850-1300°C.

Преимущества данного способа заключаются в том, что установки для получения водорода таким способом имеют довольно высокую удельную производительность, однако есть и два существенных недостатка — необходимость использования в качестве сырья угля, запасы которого ограничены, и значительное количество углекислого газа, который является продуктом переработки и оказывает негативное воздействие на экологию.

Себестоимость водорода, полученного способом газификации угля находится в пределах 1,9-2,8 \$/кг. Как и в случае получения водорода из природного газа, рассчитывать на значительное снижение стоимости водорода, полученного из угля не стоит.

3.4 Получение водорода способом электролиза воды

Для получения водорода из воды кроме самой воды требуется значительное количество электроэнергии. Затраты на получение одного килограмма водорода составляют от 5 до 8\$.

В будущем возможно снижение стоимости полученного таким способом водорода за счет уменьшения цен на электроэнергию (при условии массового перехода энергосектора на выработку энергии с помощью альтернативных источников — ветровых, солнечных, геотермальных электростанций и т.п.).

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>30</i>

3.5 Ядерные реакторы для получения водорода

На сегодняшний день разработаны, и уже проходят тестовую эксплуатацию первые модели ядерных реакторов, специально разработанных для получения водорода.

Стоимость водорода, полученного таким способом на данный момент составляет около 2 \$/кг. Ядерные реакторы следующего поколения будут более иметь большую производительность, а цена 1 кг водорода может значительно снизиться (по прогнозам — вплоть до 1,1 \$/кг).

3.6 Получение водорода из биомассы

Основным сырьем для получения водорода путем термо- или биохимической переработки биомассы являются отходы лесной и деревообрабатывающей промышленности (стружка, опилки и т.п.).

При термохимическом способе водород получают благодаря нагреву биомассы до температуры 550-850°C без доступа воздуха. В качестве продуктов реакции получают водород, метан и угарный газ.

При биохимической переработке выработка водорода происходит с помощью специальных бактерий *Rodobacter speriodes*, которые перерабатывают отходы (в основном используются отходы пищевой промышленности).

Эти два способа получения водорода является довольно перспективным, т.к. в качестве сырья могут выступать возобновляемые источники, а то и вовсе отходы.

Стоимость 1 кг водорода, полученного из древесных отходов на данный момент составляет 4-7\$. Водород, полученный из отходов пищевой промышленности несколько дороже, однако эксперты прогнозируют, что в ближайшие годы показатель стоимости удастся снизить до 1-1,5 \$/кг в обеих вариантах.[3]

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		31

4 Электролиз воды

Электролизом называется особый физико-химический процесс, при котором жидкость или, иначе говоря, электролит, распадается на положительные и отрицательные ионы. Происходит это под воздействием электрического тока. Электролиз воды происходит из-за того, что электрический ток, проходя через электролит, вызывает реакцию на электродах, на которых и оседают положительные и отрицательные ионы. На отрицательно заряженном электроде (катоде) оседают катионы, соответственно, на положительном (аноде) – анионы. Электролит может состоять из воды, в которую добавлена кислота или же представляет собой раствор солей. Распад солей на металл и кислотный остаток возникает после того, как через электролит пропускается электрический ток. Заряженный положительным электричеством металл подходит к катоду (отрицательно заряженному электроду), именно этот металл и называется катионом. Кислотный остаток, отрицательно заряженный, стремится к аноду (положительно заряженному электроду), и называется анионом. Электролиз дает возможность получения из солей хорошо очищенных элементов, благодаря чему находит широкое применение в разнообразных отраслях современной промышленности.[4]

4.1 Электролизер

Электролизер – это специальное устройство, которое предназначено для разделения компонентов соединения или раствора с помощью электрического тока. Данные приборы широко используются в промышленности, к примеру, для получения активных металлических компонентов из руды, очищения металлов, нанесения на изделия металлических покрытий. В быту они используются редко, но также встречаются. В частности для домашнего использования предлагаются

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		32

устройства, которые позволяют определить загрязненность воды или получить так называемую «живую» воду.

В основе работы устройства лежит принцип электролиза, первооткрывателем которого считается известный зарубежный ученый Фарадей. Однако первый электролизер воды за 30 лет до Фарадея создал русский ученый по фамилии Петров. Он на практике доказал, что вода может обогащаться в катодном или анодном состоянии. Несмотря на эту несправедливость, его труды не пропали даром и послужили развитию технологий. На данный момент изобретены и с успехом используются многочисленные виды устройств, которые работают по принципу электролиза.

Электролизер работает благодаря внешнему источнику питания, который подает электрический ток. Упрощенно агрегат выполнен в виде корпуса, в который вмонтировано два или несколько электродов. Внутри корпуса находится электролит. При подаче электрического тока происходит разложение раствора на требуемые составляющие. Положительно заряженные ионы одного вещества направляются к отрицательно заряженному электроду и наоборот.

Основной характеристикой подобных агрегатов является производительность. То есть это количество раствора или вещества, которое установка может перерабатывать за определенный период времени. Данный параметр указывается в наименовании модели. Однако на него также могут влиять и иные показатели: сила тока, напряжение, вид электролита и так далее.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>33</i>

4.1.1 Виды и типы

По конструкции анода и расположению токопровода электролизер может быть трех видов:

- 1) Агрегаты с прессованными обожженными анодами.
- 2) Агрегаты с непрерывным самообжигающимся анодом, а также боковым токопроводом.
- 3) Агрегаты с непрерывным самообжигающимся анодом, а также верхним токопроводом.

Электролизер, используемый для растворов, по конструктивным особенностям можно условно разделить на:

- Сухие
- Проточные
- Мембранные
- Диафрагменные

4.1.2 Устройство

Конструкции агрегатов могут быть различными, но все они работают на принципе электролиза.

Устройство в большинстве случаев состоит из следующих элементов:

- 1) Электропроводящий корпус
- 2) Катод
- 3) Анод
- 4) Патрубки, предназначенные для ввода электролита, а также вывода веществ, полученных в ходе реакции.

Электроды выполняются герметичными. Обычно они представлены в виде цилиндров, которые сообщаются с внешней средой с помощью патрубков.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		34

Электроды изготавливаются из специальных токопроводящих материалов. На катоде осаждается металл или к нему направляют ионы отделенного газа (при расщеплении воды).

В цветной промышленности часто применяют специализированные агрегаты для электролиза. Это более сложные установки, которые имеют свои особенности. Так электролизер для выделения магния и хлора требует ванну, выполненную из стенок торцевого и продольного вида. Она обкладывается с помощью огнеупорных кирпичей и иных материалов, а также делится с помощью перегородки на отделение для электролиза и ячейку, в которой собираются конечные продукты.

Конструктивные особенности каждого вида подобного оборудования позволяют решать лишь конкретные задачи, которые связаны с обеспечением качества выделяющихся веществ, скоростью происходящей реакции, энергоемкостью установки и так далее.

4.1.3 Принцип действия

В электролизных устройствах электрический ток проводят лишь ионные соединения. Поэтому при опускании электродов в электролит и включении электрического тока, в нем начинает течь ионный ток. Положительные частицы в виде катионов направляются к катоду, к примеру, это водород и различные металлы. Анионы, то есть отрицательно заряженные ионы текут к аноду (кислород, хлор).(рис. 1.5)

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>35</i>

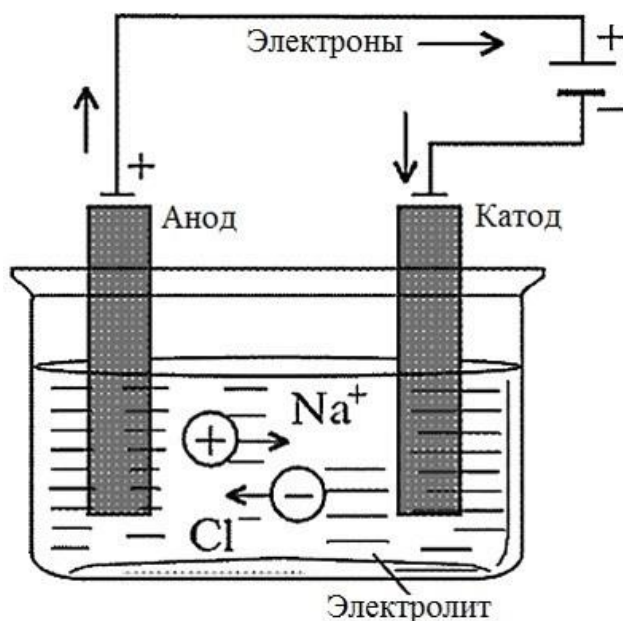


Рисунок 1.5 – Принцип действия электролизной установки

При подходе к аноду анионы лишаются своего заряда и становятся нейтральными частицами. В результате они оседают на электроде. У катода происходят похожие реакции: катионы забирают у электрода электроны, что приводит к их нейтрализации. В результате катионы оседают на электроде. К примеру, при расщеплении воды образуется водород, который поднимается вверх в виде пузырьков. Чтобы собрать этот газ над катодом сооружаются специальные патрубки. Через них водород поступает в необходимую емкость, после чего его можно будет использовать по назначению.

Принцип действия в конструкциях разных устройств в целом схож, но в ряде случаев могут быть и свои особенности. Так в мембранных агрегатах используется твердый электролит в виде мембраны, которая имеет полимерную основу. Главная особенность подобных приборов кроется в двойном назначении мембраны. Эта прослойка может переносить протоны и ионы, в том числе разделять электроды и конечные продукты электролиза.

Диафрагменные устройства применяются в случаях, когда нельзя допустить диффузию конечных продуктов электролизного процесса. С этой целью применяют пористую диафрагму, которая выполнена из стекла, асбеста или

керамики. В ряде случаев в качестве подобной диафрагмы могут применяться полимерные волокна либо стеклянная вата.

4.1.4 Применение

Электролизер широко применяется в различных отраслях промышленности. Но, несмотря на простую конструкцию, оно имеет различные варианты исполнения и функции. Данное оборудование применяется для:

1. Добычи цветных металлов (магний, алюминий).
2. Получения химических элементов (разложение воды на кислород и водород, получение хлора).
3. Очистки сточных вод (обессоливание, обеззараживание, дезинфекция от ионов металлов).
4. Обработки различных продуктов (деминерализация молока, посол мяса, электроактивация пищевых жидкостей, извлечение нитратов и нитритов из овощных продуктов, извлечения белка из водорослей, грибов и рыбных отходов).

В медицине установки используются в интенсивной терапии для детоксикации организма человека, то есть для создания растворов гипохлорита натрия высокой чистоты. Для этого используется устройство проточного вида с электродами из титана.

Электролизные и электродиализные установки нашли широкое применение для решения экологических проблем и опреснения воды. Но эти агрегаты в виду их недостатков используются редко: это сложность конструкции и их эксплуатации, необходимость трехфазного тока и требования периодической замены электродов из-за их растворения.

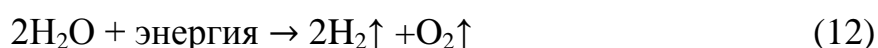
Подобные установки находят применение и в быту, к примеру, для получения «живой» воды, а также ее очистки. В будущем возможно создание миниатюрных установок, которые будут использоваться в автомобилях для безопасного

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>37</i>

получения водорода из воды. Водород станет источником энергии, а машину можно будет заправлять обычной водой.[12]

4.2 Получение водорода путем электролиза воды

Электролизом воды называется физико-химический процесс, при котором под действием постоянного электрического тока вода разлагается на кислород и водород. Постоянное напряжение для ячейки получается, как правило, выпрямлением трехфазного переменного тока. В электролитической ячейке дистиллированная вода подвергается электролизу, при этом химическая реакция идет по следующей известной схеме:



В результате разделения на части молекул воды, водорода по объему получается вдвое больше чем кислорода. Перед использованием газы в установке обезвоживаются и охлаждаются. Выходные трубопроводы установки всегда защищены возвратными клапанами для предотвращения возгораний.

Непосредственно каркас конструкции изготавливается из стальных труб и толстых листов стали, что придает всей конструкции высокую жесткость и механическую прочность. Газовые резервуары обязательно тестируются под давлением.

Электронный блок устройства контролирует все стадии процесса производства, и позволяет оператору следить за параметрами на панели и на манометрах, чем обеспечивает безопасность. Эффективность электролиза такова, что из 500 мл воды получается около кубометра обоих газов с затратами около 4 квт/ч электрической энергии.

										Лист
										38
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР					

По сравнению с прочими методами получения водорода, электролиз воды отличается целым рядом преимуществ.

Во-первых, в ход идет доступное сырье — деминерализованная вода и электроэнергия. Во-вторых, во время производства отсутствуют загрязняющие выбросы. В-третьих, процесс целиком автоматизирован. Наконец, на выходе получается достаточно чистый (99,99%) продукт.

Поэтому электролизные установки и получаемый на них водород, находят сегодня применение во многих отраслях: в химическом синтезе, в термической обработке металлов, в производстве растительных масел, в стекольной промышленности, в электронике, в системах охлаждения в энергетике и т. д.

Установка для электролиза устроена следующим образом. Снаружи расположена панель управления генератором водорода. Далее установлены выпрямитель, трансформатор, распределительное устройство, система деминерализованной воды и блок для ее пополнения.

В электролитической ячейке на стороне катодной пластины получается водород, а на стороне анодной — кислород. Здесь газы покидают ячейку. Они разделяются и подаются в сепаратор, затем охлаждаются деминерализованной водой, после чего отделяются под действием гравитации от жидкой фазы. Водород направляется в промыватель, где из газа удаляются капли щелока и происходит охлаждение в змеевике.

Наконец, водород проходит фильтрацию (фильтр на верху сепаратора), где капельки воды полностью устраняются, и поступает в сушильную камеру. Кислород обычно направляется в атмосферу. Деминерализованная вода подается в промыватель насосом.

Щелок используют здесь для повышения электропроводности воды. Если эксплуатация электролизера идет штатно, то щелок пополняют единожды в год в небольшом количестве. Твердое едкое кали кладется в резервуар для щелока, заполненный на две трети деминерализованной водой, после чего насос перемешивает его в раствор.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		39

Система водяного охлаждения электролизера служит двум целям: охлаждает щелок до 80-90°C и охлаждает полученные газы до 40°C.

Система анализа газа принимает пробы водорода. Капли щелока в сепараторе отделяются, газ подается к анализатору, давление понижается, проверяется содержание в водороде кислорода. Прежде чем водород будет направлен в резервуар, во влагомере будет измерена точка росы. Сигнал будет подан оператору или на ПК, чтобы решить, подходит ли полученный водород для направления в накопительный резервуар, соответствует ли газ условиям приема.

Рабочее давление установки регулируется при помощи системы автоматического контроля. Датчик получает информацию о давлении внутри электролизера, затем данные направляются на ПК, где сравниваются с заданными параметрами. Далее результат преобразуется в сигнал порядка 10 мА, и рабочее давление удерживается на заданном уровне.

Рабочая температура установки регулируется пневматическим мембранным клапаном. Компьютер аналогичным образом сравнит температуру с заданной, и разница будет преобразована в соответствующий сигнал для ПЛК.

Безопасность работы электролизера обеспечивается системой блокировки и сигнализации. В случае утечки водорода, обнаружение происходит автоматически детекторами. Программа при этом сразу отключает генерацию и запускает вентилятор для проветривания помещения. Переносной детектор утечки находится обязательно у оператора. Все эти меры позволяют достичь высокой степени безопасности при эксплуатации электролизеров.

В связи с развитием атомной энергетики возможен новый расцвет электролиза воды на базе дешевой электроэнергии атомных электростанций. Ресурсы современной электроэнергетики недостаточны для получения водорода в качестве продукта для дальнейшего энергетического использования. Если электроэнергию получать за счет наиболее дешевой атомной энергии, то при КПД процесса получения электроэнергии, равном 40 % (в случае быстрых реакторов-размножителей) и КПД процесса получения водорода электролизом

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>40</i>

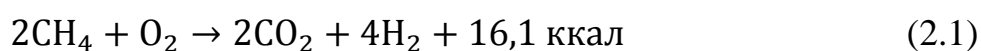
даже 80 %, полный КПД электролизного процесса составит $0,8 - 0,4 = 0,32$, или 32 %. Далее, если предположить, что электроэнергия составляет 25 % полного производства энергии, а 40 % электроэнергии расходуется на электролиз, тогда вклад этого источника в общее энергообеспечение составит в лучшем случае $0,25 \times 0,4 - 0,32 = 0,032$, или 3,2%. Следовательно, электролиз воды, как метод получения водорода для энергоснабжения может рассматриваться в строго ограниченных рамках. Однако как метод получения водорода для химической и металлургической индустрии его следует иметь на технологическом вооружении, поскольку при определенных экономических условиях он может быть использован в крупнопромышленном масштабе.[5]

										Лист
										41
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>					

ГЛАВА 2. РАСЧЕТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

Известно, что ежедневно необходимо 361 л метилового спирта для метаноловой батареи, которая вырабатывает 10 кВт, следовательно, для непрерывного процесса синтеза метанола, водород необходимо получать в объеме, рассчитанный по следующей формуле:

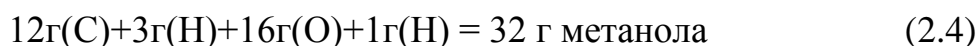
при нормальных условиях (20°C и 760 мм.рт.ст.) из метана получается синтез-газ по следующей формуле:



из 44,8 л метана и 22.4 л кислорода выходит 44,8 л окиси углерода и 89,6 л водорода, затем из этих газов получают метанол по формуле:



из 22.4 л окиси углерода и 44.8 л водорода получается:



Следовательно, для 361 л метанола, необходимо:

361л = 286 кг (при плотности метилового спирта 791,8 кг/м³)

$$\frac{286}{0,032} = 8938 \quad (2.5)$$

$$8938 \cdot 44,8 = 400423 \text{ л водорода} \quad (2.6)$$

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		42

Необходимое количество водорода за сутки, которое должен производить электролизер составляет 401 м³. [6]

При электролитическом разложении воды получается водород и кислород по уравнению:



В промышленных условиях в качестве электролита применяют едкий натрий или лучше едкий калий. Эти вещества обладают высокой степенью диссоциации на ионы и, следовательно, большой электропроводностью. При пропускании через электролит постоянного электрического тока гидроксильные ионы, заряженные отрицательно (ОН⁻ - анионы), движутся к положительному полюсу, к аноду, а положительные ионы (Н⁺ - катионы) движутся к отрицательному полюсу, к катоду (рис. 2.1).

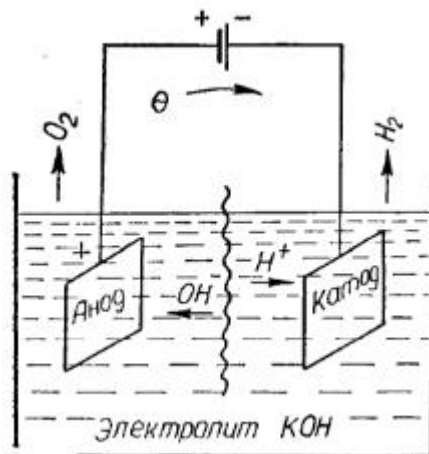
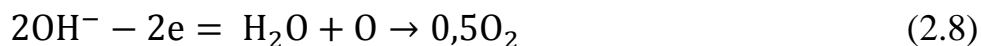


Рисунок 2.1 – Схема движения электронов в электролитической ванне

Движение ионов при электролизе воды рассматривается как обмен электронами между соседними молекулами. При разряде гидроксильных ионов на аноде происходит перенос электронов и выделяется кислород:



При разряде водородных ионов на катоде происходит потребление электронов и выделяется водород:



По закону Фарадея для разложения одного грамм-эквивалента вещества необходимо затратить $F = 96500$ кулонов (ампер-секунд) электричества.

Следовательно, для разложения одного грамм-моля воды необходимо затратить электричества:

$$F \cdot 2 = 96500 \cdot 2 = 193000 \text{ ампер-секунд} \quad (2.10)$$

Или

$$\frac{193000}{60 \cdot 60} = 53,6 \text{ ампер} - \text{ часов} \quad (2.11)$$

Количество получаемого водорода при затрате одного ампер-часа составляет при 0°:

$$\frac{22400}{53,6} = 418 \text{ см}^3 \quad (2.12)$$

Одновременно получается половинное количество кислорода, а именно:

$$\frac{11200}{53,6} = 209 \text{ см}^3 \quad (2.13)$$

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		44

Производительность электролитической ванны по водороду определяется уравнение:

$$W = 418It \quad (2.14)$$

где I – сила тока, ампер;

t – время электролиза, час;

W – количество получаемого водорода, см^3 при 0° .

Теоретически для получения 1 м^3 водорода (10^6 см^3) и $0,5 \text{ м}^3$ кислорода необходимо затратить электроэнергии:

$$10^6 = 418It, \quad (2.15)$$

Откуда

$$It = 2390 \text{ ампер-часов} \quad (2.16)$$

Для осуществления процесса электролиза воды необходимо создать определенное напряжение (теоретически потенциал разложения электролита) и известное перенапряжение для преодоления сопротивления электролитической ванны.

Теоретическое напряжение для электролиза воды будет равно электродвижущей силе обратимо работающего гальванического элемента с образованием воды, у которого анодом служит кислород, а катодом – водород. Возникающая при этом электродвижущая сила равно $1,23$ вольта.

Теоретическое напряжение (ЭДС) можно определить по уравнению Гиббса - Гельмгольца:

$$V = \frac{Q}{n \cdot 96500 \cdot 0,239} + \frac{dV}{dt} T \quad (2.17)$$

									Лист
									45
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР				

где Q – тепловой эффект реакции, равный $\frac{13672}{2} = 68360$ кал на 1 гмол воды;

96500 – число Фарадея, ампер-секунд;

n – число грамм-эквивалентов разлагаемого вещества, для H_2O равно 2;

0,239 – тепловой эквивалент электрической энергии (1 кал = 0,239 джоулей)

$\frac{dV}{dt}$ – температурный коэффициент электродвижущей силы, который при температурах 17-80° равен – 0,0008;

T – температура электролита, °К.

Следовательно, теоретическое напряжение на 17° составляет:

$$V = \frac{6836}{2 \cdot 96500 \cdot 0,239} - 0,0008(273 + 17) = 1,25 \text{ В} \quad (2.18)$$

Минимальное напряжение, необходимое для электролиза, обычно рассчитывается, исходя из затраты работы для проведения реакции (.1), по уравнению:

$$Q = ItV \quad (2.19)$$

где Q – затраты работы на протекание реакции.

На 1 гмол при 0° необходимо затратить 68360 кал или $\frac{68360}{864} = 79,1$ ватт-часов.

Отсюда:

$$V = \frac{79,1}{53,6} = 1,48 \text{ В} \quad (2.20)$$

Для расчета примем ванну с биполярными электродами, работающими при малой силе тока и большом напряжении.

Электродами служат металлические пластины, которые чередуются с диафрагмами, зажатые в рамах, имеющих форму \perp . Все рамы зажимаются стягивающими болтами. Электрический ток подводится к крайним рамам.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		46

Вследствие деполяризации одна сторона электрода является анодом, а другая катодом. Электролизер заполняется электролитом. Кислород выделяется у анодной части электродной пластины, а водород – у противоположной, катодной части пластины.

Выделяющиеся из ячеек водород и кислород собираются соответственно в газосборниках, расположенных над электролизером в виде горизонтальных цилиндров. Подача дистиллированной воды производится через изоляционные фонари. Электролизер расположен на фарфоровых изоляторах.

Для практического осуществления электролитического процесса и преодоления различных сопротивлений ванны нужно поддерживать перенапряжение. Общее напряжение определяется как сумма теоретически необходимого напряжения, перенапряжения, вызываемого анодом и катодом, и перенапряжения, вызываемого сопротивлением электролита и диафрагмы.

Исходя из данных об электропроводности электролитов, приведенных на рис. 2.2 и 2.3, обычно применяются в качестве электролита едкий калий. Наименьшим сопротивлением и, следовательно, наибольшей электропроводностью обладает 30-процентный раствор едкого калия. С повышением температуры электролита электропроводимость его увеличивается примерно на 2% на каждый градус.

Температурный градиент электропроводимости для 25,21% КОН составляет 0,0209 и для 29,4% КОН – 0,021.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		47

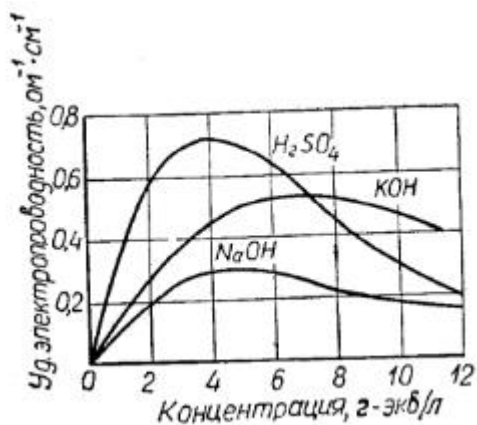


Рисунок 2.2 – Электропроводность NaOH, KOH и H_2SO_4 в зависимости от их концентрации

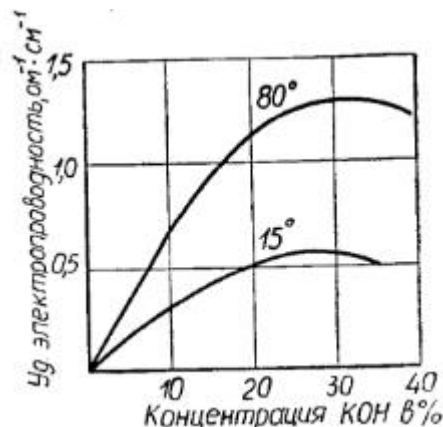


Рисунок 2.3 – Электропроводность KOH в зависимости от концентрации раствора и температур

Исходя из этого, электролиз необходимо вести при повышенных температурах порядка 75-80°, но не выше, так как одновременно возрастает коррозия аппаратуры, электродов и диафрагм. Желательно, чтобы расстояние между электродными пластинами было минимальным, и выбор его диктуется конструктивными соображениями. В действующих электролизерах это расстояние составляет 20-50 мм. В качестве диафрагмы применяется асбестовое полотно с вплетенными в его нити никелевыми проволочками. Увеличение толщины и плотности диафрагмы дает возможность получать более чистый водород и кислород, но одновременно увеличивается сопротивление.

Повышение плотности электрического тока – отношение силы тока к поверхности электродных пластин ($\frac{I}{F}$) – приводит, естественно, к увеличению производительности ванны, но одновременно растет перенапряжение и, следовательно, расход электроэнергии. Зависимость перенапряжения от плотности тока приведена на рис. 2.4 и 2.5.

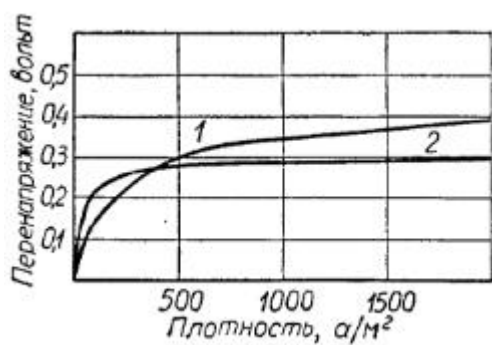


Рисунок 2.4 – Перенапряжение анода (кислорода) в зависимости от плотности тока

- 1 – никель при 70-80°,
- 2 – никелистая сталь

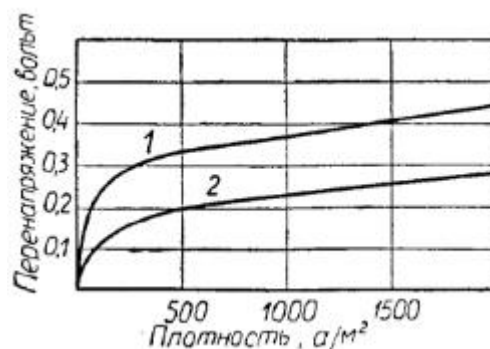


Рисунок 2.5 – Перенапряжение катода (водорода) в зависимости от плотности тока

- 1 – сталь при 18°,
- 2 – сталь при 76-80°

Значение перенапряжения водорода или потенциала железного катода при различных плотностях тока в концентрированном растворе едкого калия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Плотность тока ампер/м ²	По данным Пфлейдерера		По данным Биллитера	
	18°	80°	18°	75°
100	0,35	0,12	0,24	0,18
500	0,35	0,18	0,34	0,22
1000	0,39	0,22	0,38	0,25
2000	0,45	0,27	0,42	0,29

Значения перенапряжения кислорода или потенциала стального никелированного анода при различных плотностях тока в нормальном растворе едкого калия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность тока ампер/м ²	По данным Пфлейдерера		По данным Биллитера	
	18°	80°	18°	75°
100	0,4 – 0,24	0,25 – 0,16	0,3	–
500	0,52 – 0,30	0,39 – 0,24	0,44	0,28
1000	0,58 – 0,33	0,49 – 0,26	0,50	0,34
2000	0,56 – 0,30	0,56 – 0,30	0,56	0,39

Принимая в качестве катода железо, анода – никель и электролита – 30-процентный раствор едкого калия и проводя процесс при 85° и плотность тока 234 ампер/м², получаем напряжение тока в ячейке равным:

$$V = 1,23 + 0,29 + 0,38 = 2 \text{ В} \quad (2.21)$$

Если учесть перенапряжение, связанное с диафрагмой, общее напряжение в ячейке составит 2,05 В. При 50 ячейках в электролитической ванне (размер пластин 2400 x 1780 мм), определяем необходимое напряжение на ванну:

$$50 \cdot 2,05 = 103 \text{ В} \quad (2.22)$$

При силе тока 1000 ампер плотность на ванну составляет:

$$2,4 \cdot 1,78 \cdot I = 1000 \text{ ампер} \quad (2.23)$$

$$I = 234 \text{ ампер/м}^2 \quad (2.24)$$

Как известно необходимая производительность ванны по водороду составляет 401 м³/сут, следовательно, выбран электролизер марки СЭУ – 20.

Производительность ванны по водороду:

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		50

$$W = \frac{418 \cdot 1000 \cdot 50}{10^6} = 20,9 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (2.25)$$

Общая мощность электролизера:

$$Q = \frac{1000 \cdot 103}{1000} = 103 \text{ кВт} \quad (2.26)$$

Расход электрической энергии на 1 м^3 водорода и $0,5 \text{ м}^3$ кислорода (при 0°) равен:

$$\frac{103}{20,9} = 4,9 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (2.27)$$

На один объем водорода при 20° расход электрической энергии составляет:

$$\frac{103 \cdot 273}{20,9 \cdot (273 + 20)} = 4,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (2.28)$$

Электрическая энергия, затрачиваемая на перенапряжение, выделяется в виде джоулевой теплоты и идет на нагрев электролита. Количество ее составляет [7,8]:

$$\frac{1000 \cdot 50 \cdot (2,05 - 1,23)}{1000} = 41 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (2.29)$$

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		51

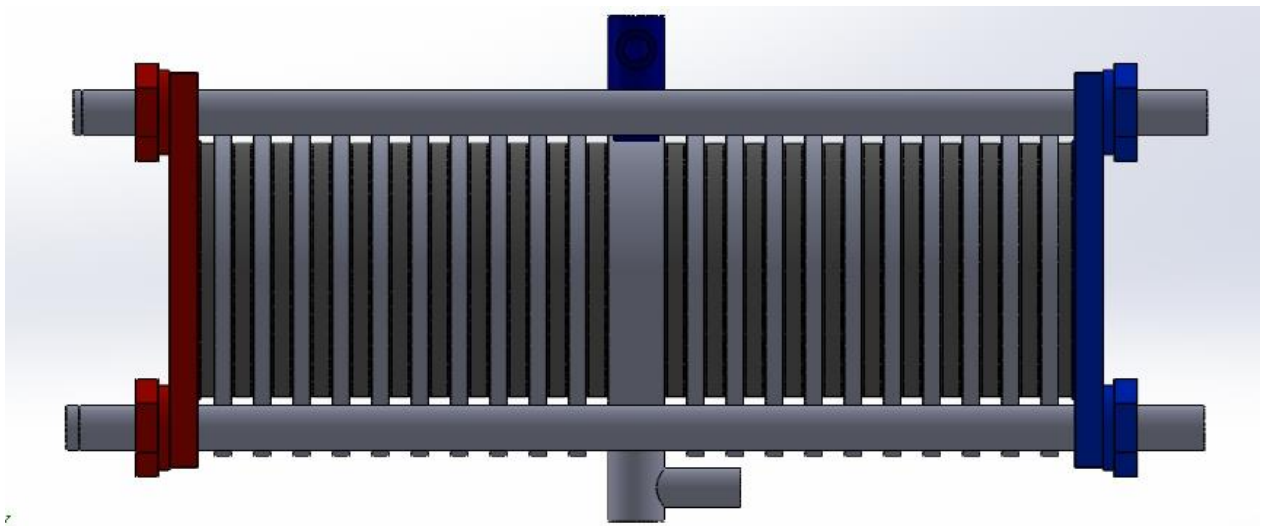
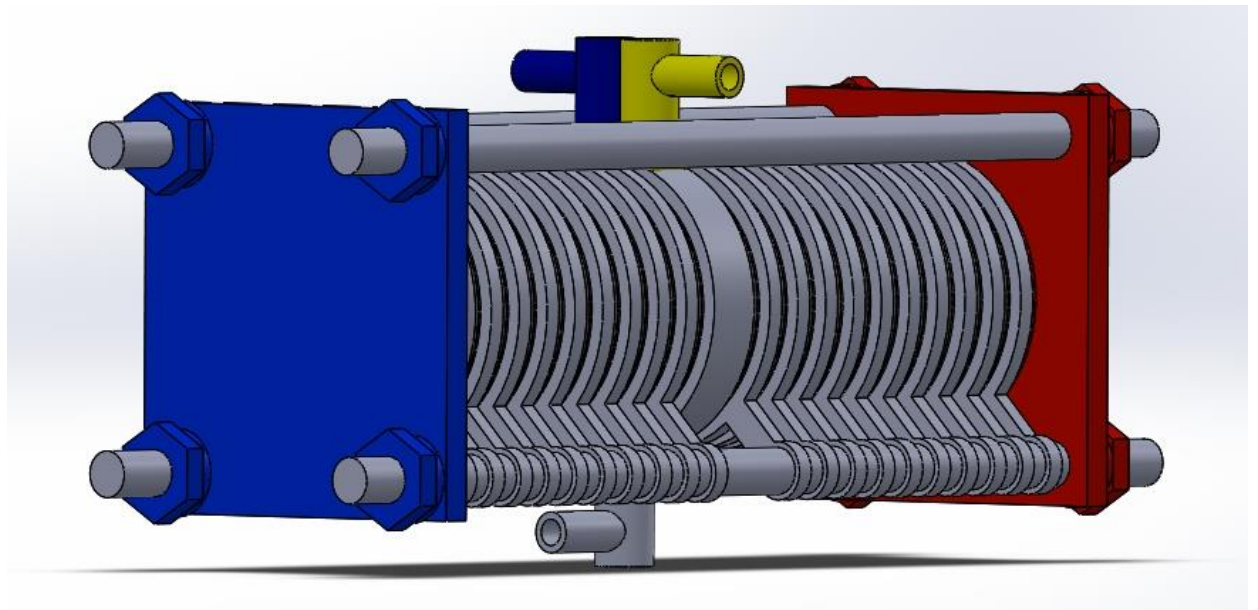
2.1 Технические характеристики электролизера марки СЭУ-20

Таблица 3

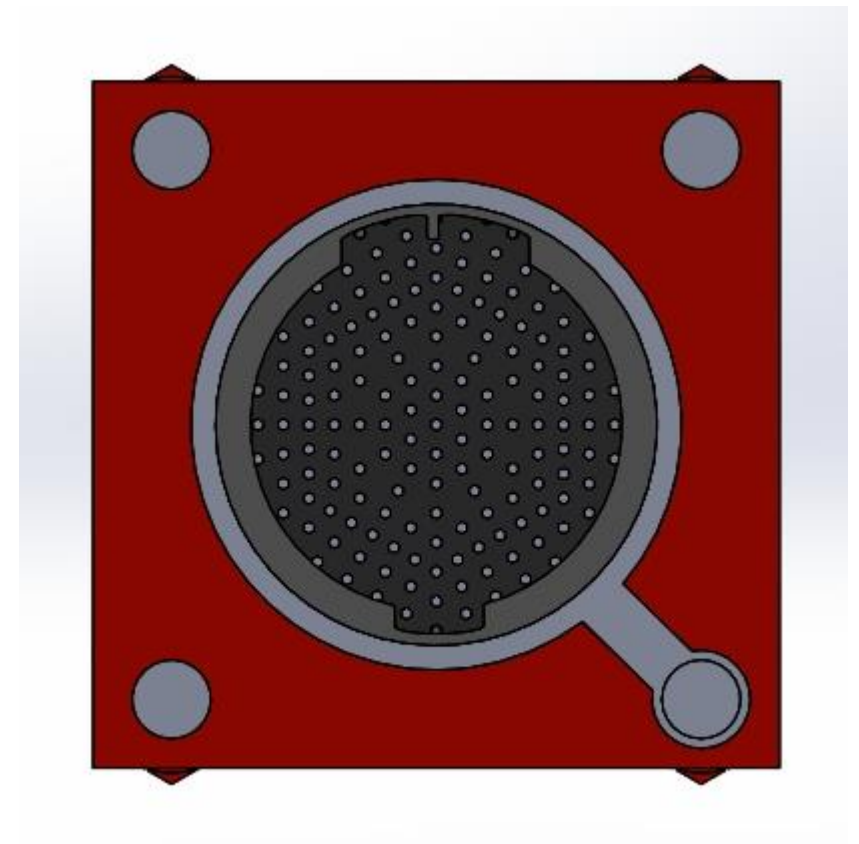
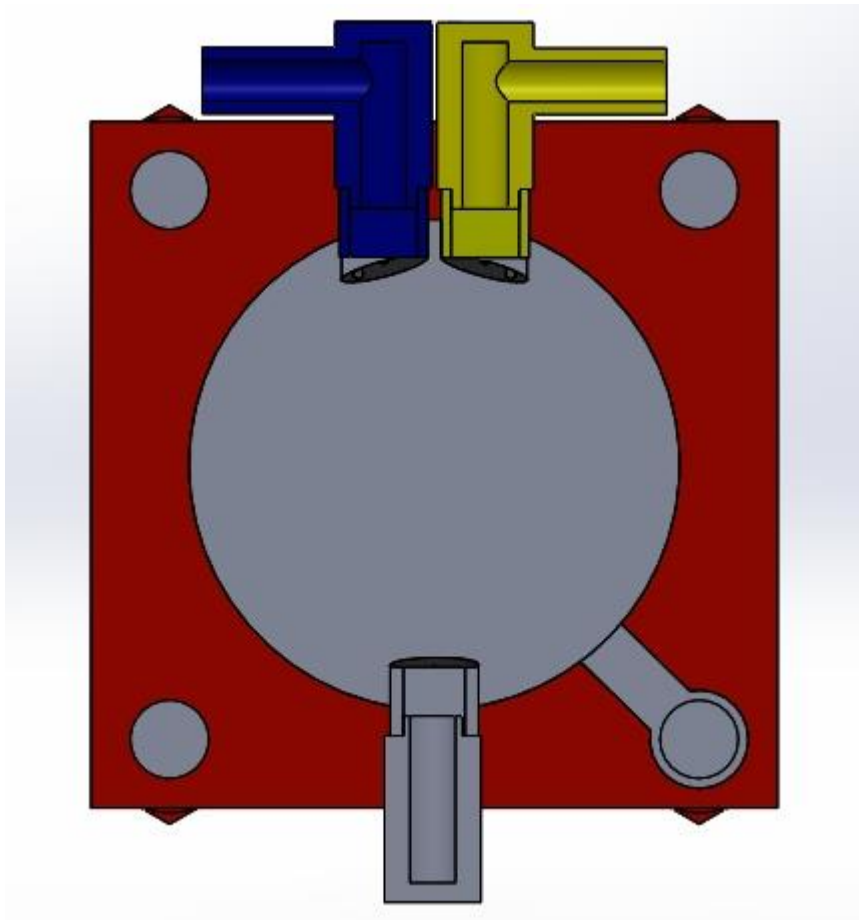
Параметры	Размерность	Электролизер СЭУ-20
Количество ячеек	шт	50
Сила тока, подводимая к электролизеру	А	1000
Напряжение на электролизере	В	105
Рабочая температура	°С	85 ±5
Чистота газов:		
водород	%	99,7
кислород	%	99,5
Производительность:		
по водороду	м ³	20,5
по кислороду	м ³	10,25
Среда.		Едкая щелочь, кислород, водород
Емкость электролизера	м ³	0,69
Габаритные размеры:		
длина	мм	2400 ±20
ширина	мм	1000 ±10
высота	мм	1778 ±20
Масса запасных частей	кг	66,56
Срок службы электролизера	лет	10

[9]

2.2 Модель электролизера СЭУ - 20 выполненная в программе Solid Works



					13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		53



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР

Лист

54

2.3 Побочные продукты электролиза воды

Во всех процессах получения водорода разложением воды в качестве побочного продукта будут получаться значительные количества кислорода. Это даст новые стимулы его применения. Он найдет свое место не только как ускоритель технологических процессов, но и как незаменимый очиститель и оздоровитель водоемов, промышленных стоков. Эта сфера использования кислорода может быть распространена на атмосферу, почву, воду. Сжигание в кислороде растущих количеств бытовых отходов сможет решить проблему твердых отходов больших городов.

Еще более ценным побочным продуктом электролиза воды является тяжелая вода – хороший замедлитель нейтронов в атомных реакторах. Кроме того, тяжелая вода используется в качестве сырья для получения дейтерия, который в свою очередь является сырьем для термоядерной энергетики.

От данной электролизной установки в сутки вырабатывается 200,5 м³ кислорода, 1м³ стоит 53,1руб., следовательно, 200,5 м³ стоят 10646,55 руб.

Грамм тяжелой воды стоит 81 руб., из 100л воды прошедшей электролиз вырабатывается 1гр тяжелой воды чистотой 99,8%. Расход данной установки 42л воды в сутки, следовательно, за год вырабатывается 153,3гр тяжелой воды стоимостью 12417,3 руб. Прибыль с продажи кислорода и тяжелой воды за год может составить 3885990,75 руб.

Расход электроэнергии за год эксплуатации данной установки составляет 122096,88 руб. Прибыль составляет 3776310,42 руб.

Приблизительная стоимость установки для получения электрической энергии от метаноловой батареи составляет 3 млн руб.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		55

ГЛАВА 3. ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Электролизёр – это совокупность пластинчатых анодов и катодов, каждая пара которых называется ячейкой. Раствор размещается между пластинами электродов. Напряжение на клеммы электролизёра можно подавать непрерывно, а можно импульсами (рис.11).

На рис. 3.1, видно, что импульсы напряжения с амплитудой V_A восстанавливают средний потенциал V_{CP} электролизера, который уменьшается при отсутствии импульса. Одновременно формируется и импульс тока с амплитудой I_A . Это значит, что нет нужды подавать напряжение в электролизёр непрерывно, так как он имеет свой потенциал, для поддержания заданной величины которого достаточна периодическая подзарядка электролизёра (рис. 3.1).

Импульсный расход электроэнергии характеризуется скважностью импульсов S . Она равна отношению периода T следования импульсов к их длительности τ , то есть $S = \frac{T}{\tau}$.

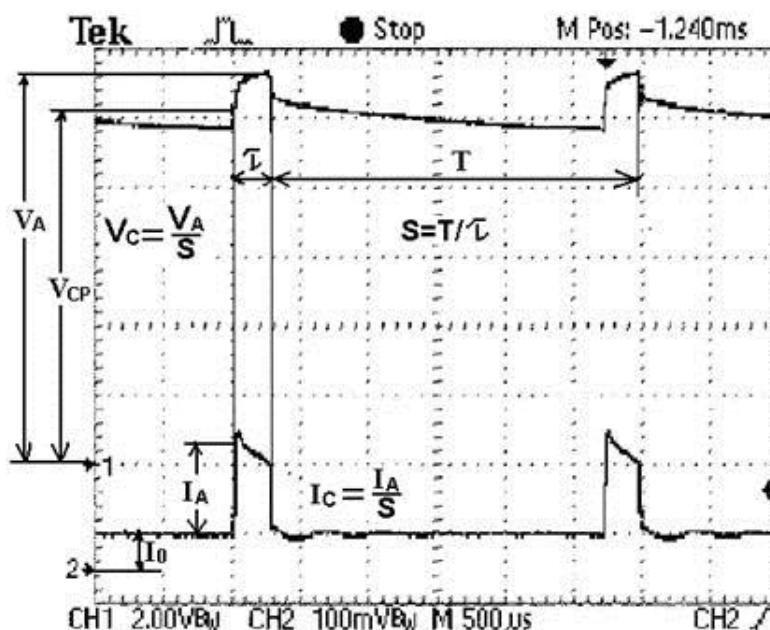


Рисунок 3.1 - Осциллограмма напряжения и тока на клеммах электролизёра

3.1 Источник питания электролизера марки СЭУ-20

Щит ПТТ (тиристорный преобразователь ПТТ-1250) (Автоматика для электролизеров и электрохимических технологий).

Применяется для электролизных установок по получению хлора, водорода и кислорода методом электролитического разложения воды и др.

Преобразователь тока (ПТТ, ПТИ** – на IGBT элементах) предназначен для питания электролизеров воды постоянным током. Номинальный выпрямленный ток ПТТ – 1250 А. Номинальное выходное напряжение – 100 В. Точность поддержания выходного напряжения $\pm 1\%$.

** Импульсный преобразователь тока ПТИ (рис. 13), применяемый на установках СЭУ -4, СЭУ-4x2, СЭУ-10, СЭУ-10x2, СЭУ -20, СЭУ-20x2, разработан в качестве современной альтернативы тиристорным преобразователям.[11]



Рисунок 3.3 – Импульсный преобразователь тока Щит ПТИ-1250

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе рассмотрена технология получения водорода путем электролиза воды, выполнен расчет электролизной установки для накопителя электрической энергии.

Исследованы физические свойства электролизера, принцип работы. Выбрана установка марки СЭУ-20 и подобран импульсный источник питания типа ПТИ-1250.

Актуальность данной темы заключается в том, что описывается одна из стадий получения электрической энергии из метилового спирта как альтернативный источник. Помимо того что в конечном итоге получаем электрическую энергию, мы еще имеем побочные продукты, такие как: кислород, тяжелая вода, водород, которые можно продавать, например тяжелую воду и водород, изменить экологическую ситуацию крупных мегаполисов, за счет выделяемого кислорода. Все это благоприятно скажется на окружающей среде и обществе в целом.

В целом выпускная работа носит учебный характер. Основной задачей является подтвердить компетенции (знания, умения, навыки), приобретенные за период обучения.

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		59

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. [ред.] Л.И. Галицкая. 2-е издание . Москва : Химия, Колос, 2006. стр. 672
2. М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. Технология синтетического метанола. Москва : Химия, 1984. стр. 240
3. Производство водорода. electrosam.ru
4. Электролиз воды. Как происходит процесс и зачем он нужен. fb.ru
5. Получение водорода электролизом воды. roznauka.org
6. Получение метилового спирта. electro-shema.ru
7. В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин. Технология электрохимических производств. б.м. : Госхимиздат, 1949. стр. 674
8. Биллитер, Ж. Промышленный электролиз водных растворов. б.м. : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1954. стр. 406
9. Электролизер типа СЭУ-20. forca.ru
10. Анализ процесса питания электролизера. roznauka.org
11. Щит ПТТ. metaprom.ru
12. Мамедов, Ю.М. Электролизер. RU2092614 Россия, 05. 04. 1994 г
13. Электродные потенциалы. roznauka.org
14. Стадии электрохимической реакции. poisk-ru.ru
15. Электрохимические методы анализа. Принцип метода. Классификация. studfiles.net
16. А.А. Комиссаренков, Г.Ф. Пругло. Кондуктометрия и высокочастотное титрование. Санкт-Петербург : ГОУ ВПО СПбГТУРП, 2009. стр. 42
17. Нечипоренко, А.П. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия. Санкт-Петербург : НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. стр. 34
18. Б.М. Стифатов, В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая. Вольтамперометрические методы анализа. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2017. стр. 20

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>60</i>

19.Амперометрия и амперометрическое титрование. studopedia.ru

20.А.А. Комиссаренков, И.Н. Дмитриевич, О.В. Федорова. Кулонометрические методы анализа. Санкт-Петербург : б.н., 2009. стр. 52

21.Электрохимия. krugosvet.ru

					<i>13.03.02.2018.255 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		61