

## ЕНЕРГИЙНА ЕФЕКТИВНОСТ НА ГОРИВНА КЛЕТКА ЗА ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ. ЧАСТ II. ПОДБОР НА ЕЛЕКТРОДИ

Е. Разказова-Велкова, М. Мартинов, Л. Люцканов, Н. Дерменджиева, В. Бешков  
*Институт по инженерна химия-Българска академия на науките  
1113 София, България, ул. “Акад. Г. Бончев”, бл. 103.*

## ENERGY EFFICIENCY OF AN ELECTROCHEMICAL FUEL CELL for OXIDATION of SULFIDE IONS FROM DEEP BLACK SEA WATER: PART II. DESIGN OF THE ELECTRODES

E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, L. Ljutzkanov, N. Dermendzhieva, V. Beschkov  
*Institute of Chemical Engineering-Bulgarian Academy of Sciences,  
1113 Sofia, Bulgaria, "Akad. G. Bonchev", str. Bl.103*

### Abstract

*The present study is an attempt for removal of sulfides from the deep Black Sea water by oxidation to sulfites or sulfates by electrochemical way. The process is carried out in a fuel cell, and as a result energy is released which can be used. Aim of the work is to improve the energy efficiency of the fuel cell by minimizing internal losses.*

*For optimization of the electrochemical characteristics of the process different type, design and size of the electrodes were tested.*

*Best results were observed with fuel cell, equipped with electrodes containing cobalt into activated carbon matrix in the sulfide section and pure activated carbon in oxygen section.*

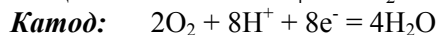
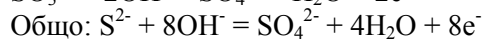
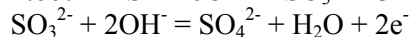
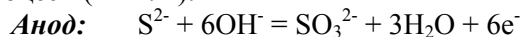
**Keywords:** Hydrogen sulfide, Oxidation, Fuel Cell, Energy efficiency.

### Въведение

Дълбоководните Черноморски води съдържат значително количество сероводород [1,2], който се генерира от сулфат редуциращите бактерии при разлагане на сяросъдържащи органични съединения и сулфати. Поради затворения характер на Черно море се създават условия за натрупването му [2] и това е причина за липса на живот под определена дълбочина. По последни данни нивото на сяроводорода непрекъснато се покачва. Търсеното на нови възобновяеми енергийни източници, заедно с решаването на екологични проблеми, доведе до идеята за окисление на сяроводорода от Черно море в горивна клетка при едновременно получаване на енергия.

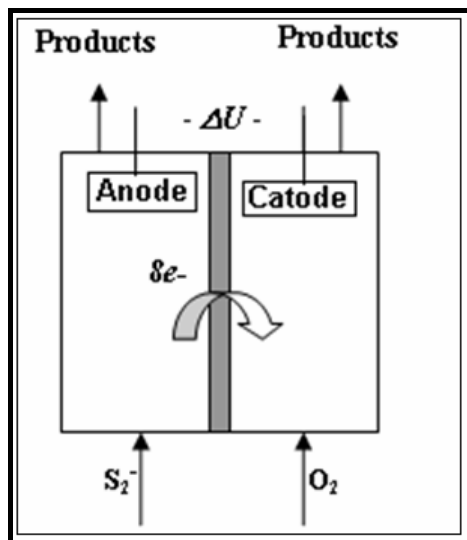
Цел на настоящата работа е да се подберат подходящи електроди за окисление на

сулфидите от Черно море в горивна клетка. Проблемът е разгледан от гледна точка на максимална енергийна ефективност на клетката. В нея се предвижда да протичат следните процеси (Фиг. 1):



Използват се различни методи за разлагането на сероводорода до безвредни продукти [3-5]. В много случаи елементарната сяра е краен продукт [3]. Получаването на сулфати вместо сяра в нашия случай има две основни предимства: предотвратява опасността от пасивиране на анода и би се получила по-голяма енергия при трансфер на осем, вместо само на два електрона. Получените сулфатни йони присъстват естествено в морската вода и по тази причина могат да бъдат върнати

обратно в нея, възстановявайки кръговрата на сярата.



Фиг. 1. Схема на горивна клетка, работеща на базата на сероводород.

### Материали и методи

За изготвяне на моделни разтвори на сулфиди беше използван натриев сулфид нонахидрат ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ч.з.а. Част от изследванията се проведеха с дестилирана вода и  $\text{NaCl}$ , а за да бъдат условията по-близки до тези в Черно море бяха изследвани и моделни разтвори на морска сол с чешмяна вода. Солеността на моделните разтвори и в двата случая беше 16,5 г/л. Анализът на сулфидното съдържание се провеждаше фотометрично, чрез превръщането му в метиленово синьо при прибавяне на  $\text{N,N}$ -диетил- $p$ -фенилен-диамин. [6].

Общото съдържание на редуктори се определяше йодометрично при индикатор скорбяла.

За получаването на сулфати се съдеше качествено при по наличието на опалесценция при прибавянето на  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а количественото им определяне се осъществяваше чрез остатъчно титруване на  $\text{Ba}^{2+}$  йон с EDTA, при индикатор ериохром черно Т.

Използвани бяха няколко конструкции на горивни клетки, които са по-подробна разгледани в [7]. Най-общо те се състояха от две отделения анодно (сулфиден реактор) и катодно (окислителен реактор) (Фиг. 1.) Връзката между двете отделения се осъществяваше по различен начин -агаров солеви мост, мост запълнен с разтвор на  $\text{NaCl}$ , метален проводник

или йон проводима мембрана. Като йон проводима мембрана се използваше Sel gard 3501, сепаратор за алкални батерии.

По литературни данни [2] катализатори на процеса са  $\text{Me}^{2+}$  йони ( $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ). С цел да не образуват метални сулфиди бяха синтезирани шпинелен тип оксиди, инкорпорирани върху матрица от активен въглен [8, 9]

Изследвани бяха различни електроди:

1. Графитни пръчки с диаметър 6 mm и дължина 200 mm, и работна площ 2000 mm<sup>2</sup>

2. Електродна маса на базата на активен въглен Norit NK, с добавено свързващо вещество PTFE и графит и съдържание на катализатор ( $\text{Co}$  шпинел ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )) 10 %, която беше нанесена върху  $\text{Ni}$  пяна. Процедурата по изработване се извършваше чрез последователна хомогенизация на електродната маса; пастиране; сушене, пресоване синтероване при 280°C за 40 мин. и монтиране в сепаратор Sel Gard 3501. (Електрод  $\text{Ni}$  пяна). Електрода представлява двулицева пластина с размери: 30 x 15 x 1 mm и площ 900 mm<sup>2</sup>

3. Електроди с електродна маса от тefлонизирани сажди и  $\text{Co}$  шпинел, 10 %, нанесена върху метална мрежа чрез горещо пресоване при 320 ° C. Електрода представлява двулицева кръгла пластина с диаметър 45 mm и площ 3000 mm<sup>2</sup>

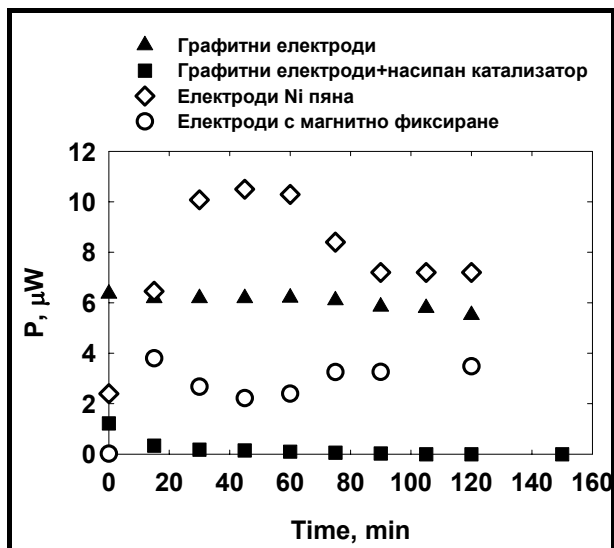
4. Графитен електрод, с допълнително нанесен върху него активен въглен. Електрода представлява графитна пръчка с диаметър 6 mm и дължина 200 mm, и работна площ 2000 mm<sup>2</sup>

5. Пиролизирана и активирана въглеродна вата. Електрода представлява двулицева пластина с размери: 110 x 45 x 5 mm и площ 10000 mm<sup>2</sup>

### Резултати и обсъждане

Първоначалните изследвания се проведеха с разтвор на  $\text{NaCl}$  и дестилирана вода. Намерено беше [9], че при концентрации на сулфидите повисоки от 65 мг/л се наблюдава известно задържане на скоростта на окисление и по тази причина експериментите се проведеха при тази концентрация. За връзка между двете отделения на горивната клетка беше използван агаров солеви мост. При тази конфигурация бяха направени експерименти: с графитни електроди и графитни електроди и катализатор в обема на сулфидното отделение (0,1 г.). Обемът на разтвора в сулфидното отделение беше 200 мл. От Фиг. 2. се вижда, че при добавяне на катализатор мощността на клетката рязко спада,

докато скоростта на окисление се увеличава значително (Фиг. 3.) Обяснение за това е факта, че при наличие на катализатор окислението се извършва в обема на разтвора или върху повърхността на катализатора, вместо върху електродите.



Фиг. 2. Сравнение на получената мощност от горивна клетка с агаров солеви мост, при използване на различни електроди.

Това наложи схващането, че катализаторът трябва да бъде фиксиран върху повърхността на електродите.

Поради наблюдаваните магнитни свойства на Со шпинел, беше направен опит те да бъдат използвани за фиксиране на катализатора върху желязна пръчка. От същите фигури се вижда, че мощността на клетката в този случай, както и скоростта на окисление са междинни между тези със свободно плуващ катализатор и с графитни електроди. Причина за това е натупването на катализатора върху ограничена площ от повърхността на електрода, което на практика води до междинни условия между тези на графитни електроди и насипан в обема на реактора катализатор. Допълнителен недостатък на тази конфигурация, който я прави неприемлива за понататъшни експерименти, представлява разтварянето на желязния електрод.

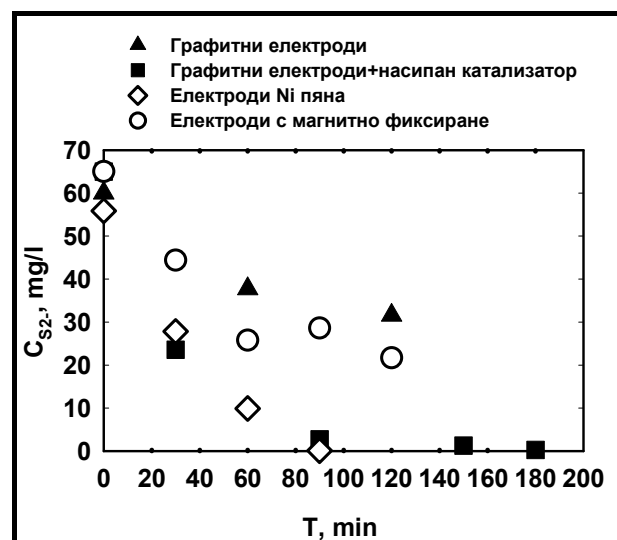
На двете фигури са показани и експериментите, проведени с електроди с Ni пяна. Вижда се, че те показват най-висока мощност от изследваните електроди и еднаква

скорост на окисление с тази при добавения в обема на разтвора катализатор.

От кривата на мощността като функция на времето се вижда, че максимална мощност не се достига веднага. Обяснението за това вероятно е допълнителното дифузионно съпротивление, което представлява мембраната. Недостатък на този електрод се оказа и относително малката му механична здравина.

При всички изследвания качествено се откриват сулфати, но единствено при наличие на катализатор, процесът достига почти изцяло до сулфатите, определени по баланса спрямо първоначалната концентрация на сулфидите.

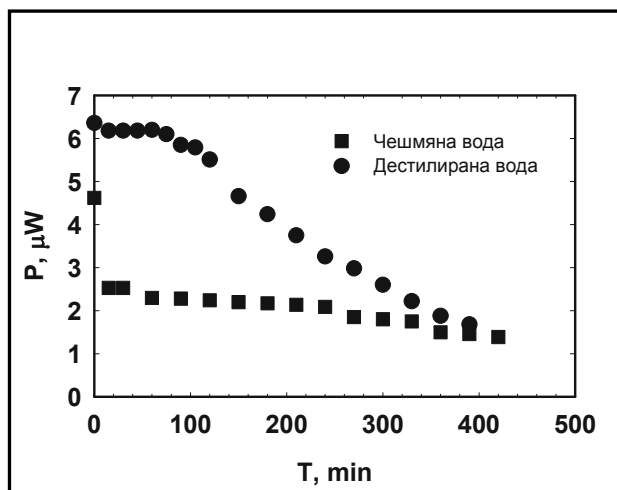
При водене на процеса без катализатор се получава значително количество устойчиви редутори.



Фиг. 3. Сравнение на скоростта на окисление на сулфидните йони в горивна клетка с агаров солеви мост, при използване на различни електроди.

Направени бяха и редица експерименти с електроди със запресована метална мрежа. Те показаха аналогични резултати на електродите върху Ni пяна, но при тях след определен период на експлоатация, разтворът проникваше до металната мрежа и предизвикваше нейното корозирание. Това доведе до извода, че за бъдеще трябва да се използват само графитни електроди или такива на базата на активен въглен и в тях да бъде включен катализатора.

Както беше споменато по-горе за максимално доближаване до състава на морската вода, бяха проведени изследвания с моделен разтвор на морска сол и чешмяна вода. На **Фиг. 4.** е показано сравнение на получената мощност на горивната клетка при работа с разтвор морска сол и NaCl ч. з.а, а на **Фиг. 5.** - сравнение на скоростта на окисление. Използваните електроди са обикновени графитни електроди.

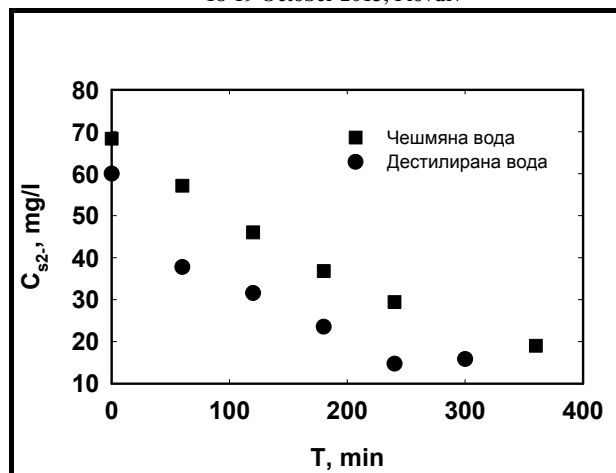


**Фиг. 4.** Сравнение на получената мощност от горивна клетка, работеща с дестилирана и с чешмяна вода

От фигурите се вижда, че мощността при работа с морска вода значително спада, а скоростта на окисление кореспондира с нея, вероятно поради наличието на други йони. Аналогични резултати са получени и от други автори [10]. За по-голяма достоверност обаче следващите експерименти бяха проведени с моделни разтвори с чешмяна вода.

Тъй като се оказва, че активния въглен също представлява катализатор беше създаден графитен електрод с допълнително, нанесен активен въглен върху повърхността му.

За да се повиши мощността, получена от горивната клетка бяха направени изследвания с повишена концентрация на сулфиди. В **Таблица 1.** е направено сравнение за началните стойности, на напреженията и тока при графитен електроди и електрод с допълнително увеличена повърхност от активен въглен. Връзката между двете отделения беше електролитен мост, запълнен с разтвор на NaCl, а концентрацията на сулфиди-800мг/л.



**Фиг. 2.** Сравнение на скоростта на окисление на сулфидни йони в горивна клетка, работеща с дестилирана и с чешмяна вода

**Таблица 1.** Сравнение между графитен електрод и електрод с допълнително нанесен активен въглен.

Вид на електрода	U, mV	I, mA	P, μW	U, mV (отворен контур)
Графит +AC	42	0,19	8	320
Графит	22	0,1	2.2	200

От таблицата се вижда, че при електрода с допълнително нанесен активен въглен имаме 3,6 пъти увеличение на мощността.

Ефективността на горивната клетка зависи не само от вида, но и от площта на електродите. За целта решихме да насипем активен въглен в двете отделения на горивната клетка. За връзка беше използван електролитен мост с разтвор на NaCl. Сравнението е показано в **Таблица 2.**

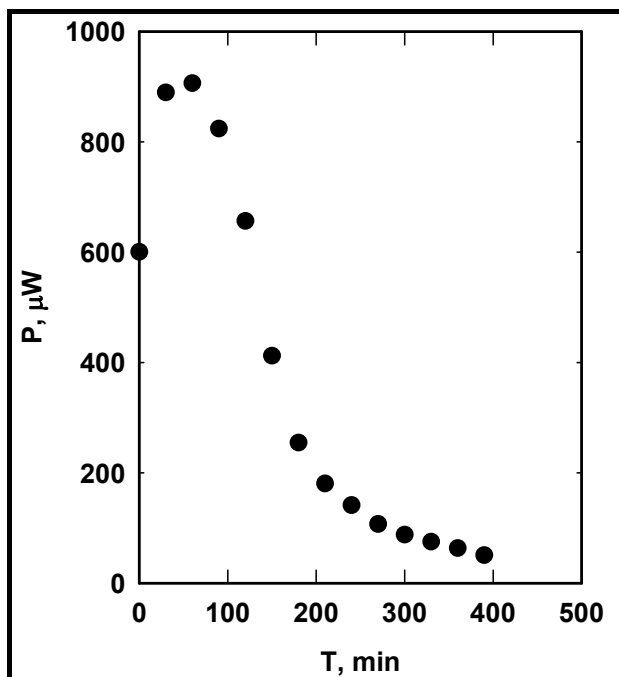
При насипване на активен въглен и в двете отделения мощността се увеличава над 5 пъти. Поставянето на активен въглен в кислородното отделение увеличава ефективността в по-голяма степен..

Тъй като, активния въглен в сулфидния реактор сорбира цялото количество сулфиди от разтвора, следващите експерименти се провеждаха без насипване на въглен в сулфидния реактор, с цел да има възможност да се проследи скоростта на окисление.

**Таблица 2. Сравнение на ефективността на горивната клетка при насипване на активен въглен с цел увеличаване на площта на електродите**

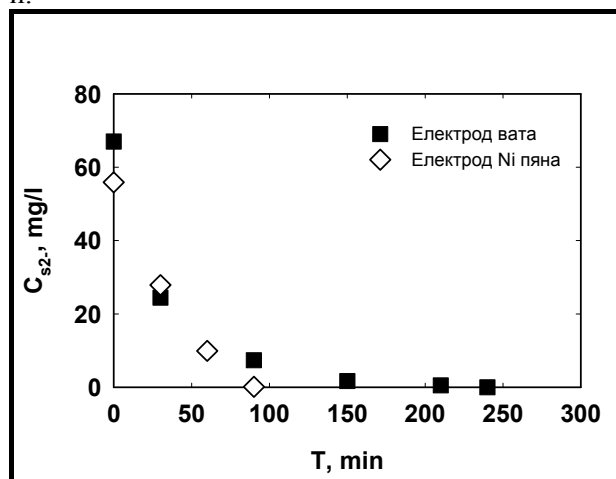
Вид на електрода	$U$ , mV	$I$ , mA	$P$ , $\mu W$	$U$ , mV (отворен контур)
АС в сулф. реактор	31.8	0,15	4.77	180
АС в двата реактора	74.5	0,34	25.33	440

За намаляване на съпротивлението на цялата горивна клетка се премина към свързване на двата реактора чрез йон проводима мембрана. В кислородното отделение се поставяше активен въглен за увеличаване на повърхността на електрода. За увеличаване на площта на електрода в сулфидното отделение беше разработен електрод на базата на пиролизирана и активирана въглеродна вата. На **Фиг. 5.** е показана, получената мощност на горивната клетка с електрод от пиролизирана и активирана въглеродна вата.



**Фиг. 5. Мощност на горивна клетка с мембрана и електрод от пиролизирана и активирана въглеродна вата.**

На следващата фигура (**Фиг. 6.**) е показана скоростта на окисление на сулфидните йони в така конфигурираната клетка. Направено е сравнение между скоростта на окисление в горивна клетка с електрод от пиролизирана и активирана въглеродна вата и електрод върху Ni пяна. От фигурите се вижда, че скоростта на окисление е аналогична, докато получената мощност е десетократно по-голяма. При електрода от пиролизираната и активирана въглеродна вата в първоначалния момент се наблюдава слабо покачване на мощността. Това най-вероятно се дължи на частичното сорбиране на сулфидни йони върху повърхността й.



**Фиг. 6. Сравнение на скоростта на окисление на горивна клетка с електрод от пиролизирана и активирана въглеродна вата и електрод, нанесен върху Ni пяна.**

### Заклучение

Анализът на резултатите от нашето изследване показва, че с подходящ подбор електроди и конфигурация на горивната клетка, могат да се постигнат относително високи мощности.

Шпинелния тип катализатори върху матрица от активен въглен са подходящи за окисление на сулфидите до сулфати. Прибавянето на катализатори в обема на реактора, обаче снижава драстично енергийната ефективност на горивната клетка, като води до окисление на сулфидите в обема на разтвора и върху повърхността на катализатора, вместо върху



електродите. При водене на процеса без катализатор се получава значително количество устойчиви редуктори. Това налага извода, че процесът трябва да се води в присъствие на катализатори.

Окислението на сулфидите в разтвори на морска сол в чешмяна вода, протича с по-ниска скорост поради наличието на допълнителни, пречещи на процеса йони. По тази причина работата с тези разтвори снижава ефективността на горивната клетка. За съжаление, обаче те са значително по-близки до реалните условия при които трябва да се води процеса при горивна клетка, окисляваща сулфидите от Черно море.

Увеличаването на площта на електродите води до неколкостратно увеличение на мощността на горивната клетка.

Като бъдещи аспекти на работа се очертават търсенето на методи за създаване на механично здрави електроди, с вложен катализатор в тях.

### Литература

- [1] Demirbas A., (2009), Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Volume 31, Issue 20, Hydrogen Sulfide from the Black Sea for Hydrogen Production, 1866-1872.
- [2] U.S. National Research Council. (1979). Hydrogen sulphide. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, Subcommittee on Hydrogen Sulphide. University Park Press, Baltimore, MD..
- [3] Dutta Paritam K., Korneel Rabaey, Zhiguo Yuan, Jürg Keller, (2008 ), Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide, Water Research 42, 4965 – 4975.
- [4] B.G. Ateya, F.M. Al-Kharafi, R.M. Abdallah, A. S. Al-Azab, (2005), Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes, Journal of Applied Electrochemistry 35:297–303, DOI 10.1007/s10800-004-7273-6.
- [5] Reddy E. Linga, V.M. Biju , Ch. Subrahmanyam , (2012) Production of hydrogen from hydrogen sulfide assisted by dielectric barrier discharge, International Journal of Hydrogen Energy 37 2204-2209.
- [6] Rees T. D., Gyllenpetz A. B., Dochery A. C., (1971), Analyst, 96, 201
- [7] M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, V. Beschkov, (2013) Energy Efficiency of an Electrochemical Fuel Cell for Oxidation Of Sulfide Ions from Deep Black Sea Water: Part I. Design Of The Fuel Cell, НАУЧНИ ТРУДОВЕ ТОМ LX „ХРАНИТЕЛНА НАУКА, ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ – 2013“ 18-19 октомври 2013, Пловдив

- [8] Л. Люцканов., А. Атанасов, Метод за третиране на въглеродсъдържащи материали, BG patent № 63594 /26.06.2002.
- [9] Elena N. Razkazova-Velkova, Martin S. Martinov, Ljutzkan A. Ljutzkanov, Nadezhda Dr. Dermendzhieva, Venko N. Beschkov, (2013), Catalytic Oxidation of Sulfide Ions in Black Sea Water, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies, Volume 7, Part 1 ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.scientific-publications.net>. pp. 456-463.
- [10] Wensheng Yao, Frank J. Millero, Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater, Marine Chemistry, Vol , (1), 1996, pp.1-16.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Тази дейност се осъществява по проекта HYSULFCELL с подкрепата на програма BS-ERA.NET (FP7 на Европейския съюз), Грант BS-ERA.NET, Пилотен проект (договор ДНС7РП-01/32/2011) от 2011 г. на Министерството на образованието, младежта и науката, Република България.