

ЕНЕРГИЙНА ЕФЕКТИВНОСТ НА ГОРИВНА КЛЕТКА ЗА ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ. ЧАСТ III. ОКОНЧАТЕЛНА КОНСТРУКЦИЯ И ЛАБОРАТОРЕН МОДЕЛ НА КЛЕТКАТА.

Е. Разказова-Велкова, М. Мартинов, С. Стефанов, В. Бешков
Институт по инженерна химия-Българска академия на науките,
Ул. "Акад. Г. Бончев", бл. 103, 1113 София, България

ENERGY EFFICIENCY OF AN ELECTROCHEMICAL FUEL CELL FOR OXIDATION OF SULFIDE IONS FROM DEEP BLACK SEA WATER: Part III. FINAL DESIGN AND LAB-SCALE MODEL E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, S. Stefanov, V. Beschkov

Institute of Chemical Engineering-Bulgarian Academy of Sciences,
1113 Sofia, Bulgaria, "Akad. G. Bonchev", str. Bl.103

Abstract

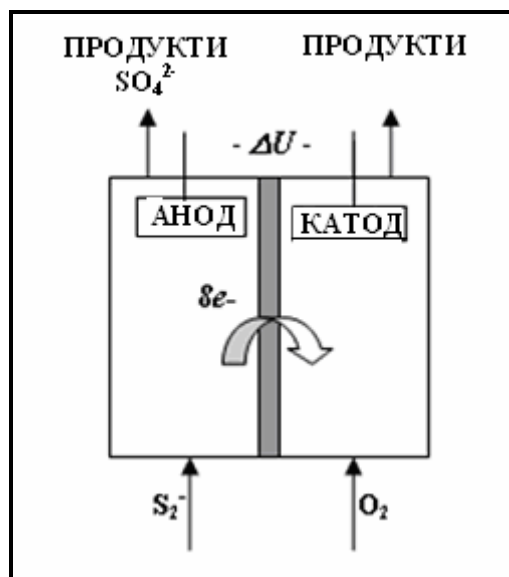
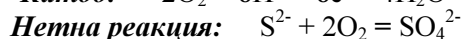
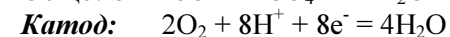
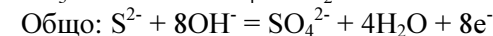
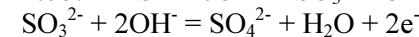
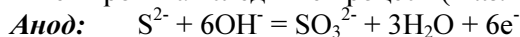
The present study is part of our continuous efforts for removal of sulfides from the deep Black Sea water by oxidation to sulfites or sulfates in electrochemical way. The process is carried out in a new designed fuel cell, and as a result energy is released which can be used. The design has gone through various stages of optimization and reached to the working lab-scale model. Aim of the work is the study of the operation of the lab-scale model in conditions close to the real.

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 сероводорода непрекъснато се покачва. Търсеното на нови възобновяеми енергийни източници, заедно с решаването на екологични проблеми, доведе до идеята за окисление на сероводорода от Черно море в горивна клетка, при едновременно получаване на енергия.

В нея протичат следните процеси (Фиг. 1):



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

В литературата са известни различни методи за обезвреждане 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 сяра и превръщайки сероводорода от Черно море във възобновяем енергиен източник на практика.

В настоящата работа са представени показателите на лабораторна конструкция горивна клетка, подходяща за окисление на сулфидите от Черно море и условията, при които тя осигурява максимална енергийна ефективност.

Използвайки резултатите от лабораторния модел е конструиран пилотен модел на клетка, на базата на която в последствие да може да бъде изградена батерия от еднакви последователно свързани клетки. Резултатите от изследването, на пилотния модел също са представени.

Материали и методи

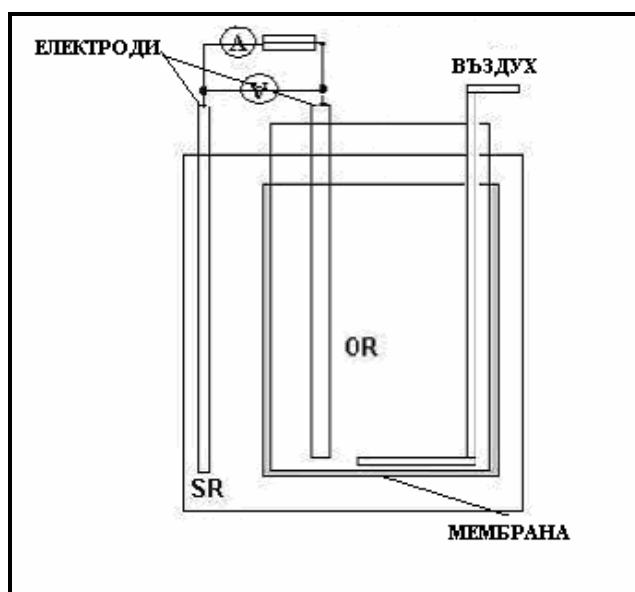
За изготвяне на моделни разтвори на сулфиди беше използван натриев сулфид нонахидрат ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ч.з.а. Моделни разтвори на морска вода бяха получени чрез разтваряне на морска сол в чешмяна вода. Работено беше при две солености- 16,5 г/л и 165 г/л. Те бяха избрани по този начин, тъй като първата отговаря на най-ниската соленост в Черно море [6,7], а втората би се получила от първата при десетократно концентриране чрез обратна осмоза. Обратната осмоза би могла да се използва за предварително концентриране на сероводорода с цел повишаване на електродвижещата сила на горивния елемент. Установено беше [8-10], че най-добри резултати се получават при концентрации на сулфиди между 60 и 100 mg/l, така че експериментите са провеждани в този концентрационен диапазон.

Анализът на сулфидното съдържание се провеждаше фотометрично, чрез превръщането му в метиленово синьо при прибавяне на N,N-диетил-p-фенилен- диамин [11].

Общото съдържание на редуктори се определя йодометрично, при индикатор скорбяла.

В [8-10] бяха разгледани основните конструкции на горивни клетки и електроди, изследвани от нашия колектив.

На **Фиг. 2** е показана конструкцията, показала най-висока енергийна ефективност. Тя се състои от вложени едно в друго, концентрично разположени анодно и катодно пространство, разделени помежду си в долния край на катодното пространство с мембрана. Условно анодното пространство е наречено сулфиден реактор (SR), а катодното-кислороден реактор (OR). Използваната мембрана е Celgard 3501 с площ 0.002 м². Обемът на сулфидния реактор е 450 мл., а на кислородния-250 мл. Последният е запълнен с 100 мл. активен въглен и 100 мл. моделен разтвор на морска вода със същата соленост, като тази на разтвора в сулфидното отделение. В кислородния реактор се продухва въздух с дебит 200 л/ч., а за осъществяване на електрическата връзка са поставени 2 графитни електрода, всеки с площ от 0.002 м². В сулфидния реактор е работено с два различни електрода – пиролизирана графитна вата и графитна тъкан с площ от 0.012 м².

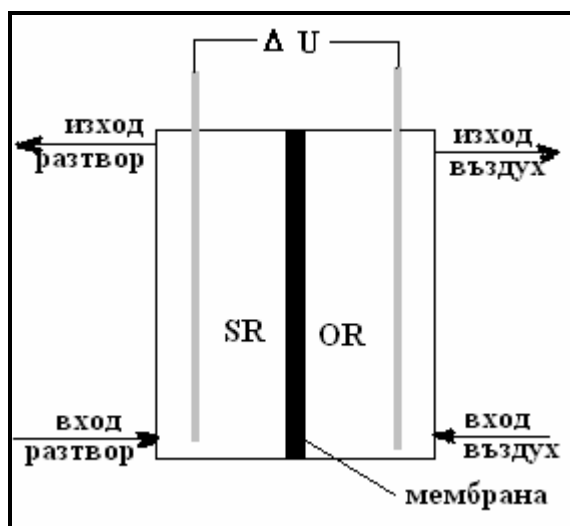


Фиг. 2. Схема на лабораторна горивна клетка, работеща на базата на сероводород

Изхождайки от получените резултати в лабораторния модел и от общи електрохимични съображения, беше конструиран пилотен модел на горивна клетка (**Фиг. 3**).

Пилотния модел на горивна клетка отново се състои от две електродни отделения, между които е поставена мембрана Celgard 3501. Двете отделения са с обем от по 800 мл. Анодното и катодното пространство са долепени едно в друго. При тази конструкция съществено е увеличена площта на електродите- 0.11 м² и

тази на мембраната 0.055 m^2 . Като електроди са използвани графитни плочи. Увеличаването на тези два параметъра предполага увеличение в ефективността на горивния елемент. При такова геометрично разположение на двете отделения, лесно може да се направи батерия от няколко еднотипни горивни клетки и да се получи дадена предварително зададена мощност.



Фиг. 3. Схема на пилотен модел на горивна клетка, работеща на базата на сероводород

Резултати и обсъждане

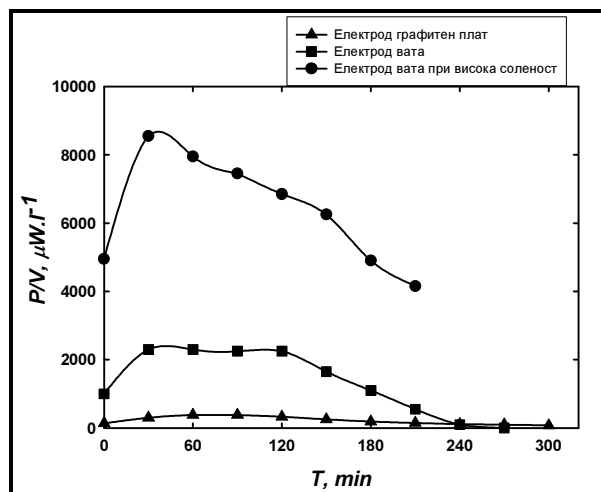
В лабораторния модел на горивна клетка бяха проведени експерименти с двата типа електрода при ниска соленост ($16,5 \text{ g/l}$). На Фиг. 4 е дадена получената мощност за единица обем от разтвора при двата електрода, като функция на времето. От направеното сравнение се вижда, че графитната тъкан показва много по-ниски показатели спрямо пиролизираната вата. На същата фигура е дадено и сравнение за мощността при повишаване на солеността за пиролизираната вата.

Тъй като допълнителното количество йони увеличава проводимостта на разтвора, в този случай се наблюдава до четирикратно увеличение на мощността.

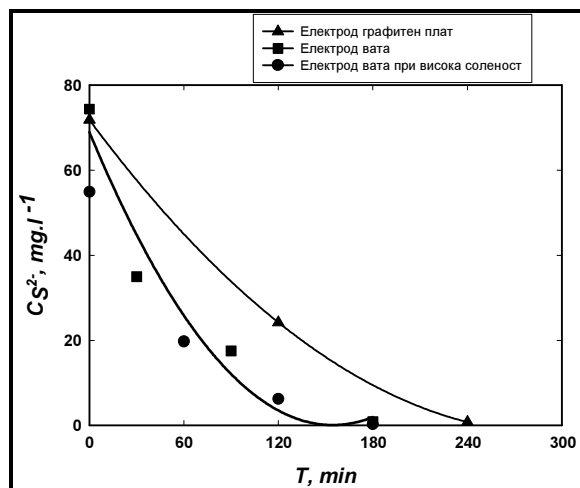
Сравнявайки скоростта на окисление на сулфидните йони (Фиг.5) при същите условия, при които е дадена зависимостта за получената от горивната клетка мощност, може да се констатира, че с увеличаване на солеността тя не се променя. При използване на графитна тъкан тя е значително по ниска.

Пиролизираната вата, използвана като електрод се оказва изключително ефективна,

както по отношение на получена мощност, така и по отношение на скоростта на обезвреждане на сулфидните йони. Недостатък, който би се оказал особено съществен при увеличаване на площта на електродите при пилотен модел на горивна клетка е относително ниската й механична здравина. Изхождайки от тези съображения за пилотната инсталация като електроди бяха подбрани графитни плочи.



Фиг. 4. Мощност за единица обем като функция на времето за лабораторен модел на горивна клетка

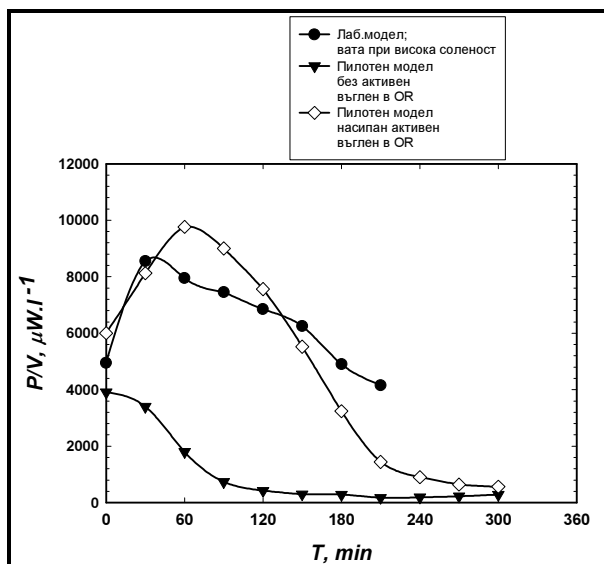


Фиг. 5. Скорост на окисление на сулфидните йони в лабораторен модел на горивна клетка.

На Фиг. 6. е представено сравнение между мощността за единица обем от разтвора на лабораторната горивна клетка с електрод пиролизирана вата при висока соленост и на пилотната инсталация. От фигурата се вижда, че пилотния горивен елемент не може да достигне показателите на лабораторния. За да бъде

достигната мощността на лабораторния модел, в кислородното отделение на пилотната инсталация също беше насипан активен въглен. От фигурата се вижда, че в този случай пилотната инсталация достига мощността на лабораторната и даже на моменти я надвишава. Тук трябва да се отбележи и факта, че с пилотната инсталация е работено само при ниска соленост.

Максималната достигната мощност и при двата модела на горивна клетка не се достига веднага, а се наблюдава ясно изразен максимум на мощността като функция на времето. Това може да бъде обяснено с времето необходимо за омокряне на електродите и за дифузия на йоните до тях.



Фиг. 6. Сравнение между мощността на лабораторната горивна клетка и на пилотната инсталация.

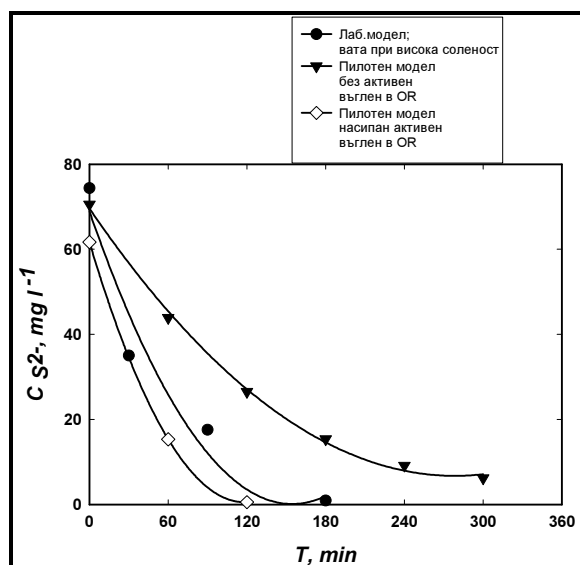
Сравнявайки скоростта на окисление на сулфидите (Фиг. 7.), при пилотната инсталация без активен въглен в кислородното отделение, тя е значително по-ниска спрямо тази в лабораторния модел. С поставянето на активен въглен в кислородното отделение, скоростта на обезвреждане на сулфидните йони се не само се изравнява с тази в лабораторния модел, а е дори с около 15 % по-висока. Този факт би могъл да се обясни с увеличаване на площта на мембраната между двете отделения.

Причините за подобряване на показателите на горивните клетки при наличие на активен въглен в кислородните им отделения, вероятно са следните:

1. Увеличена повърхност на електрода;

2. Когато има само течна фаза в кислородното отделение реакцията се лимитира от скоростта на разтваряне и разтворимостта на кислорода в течността. При наличие на активен въглен се образува трифазна система газ-твърда фаза-течност. Реакцията се извършва директно на междуфазната повърхност.

3. Насипаният активен въглен играе роля за равномерното разпределение на газовите мехурчета в целия обем на катодното пространство.

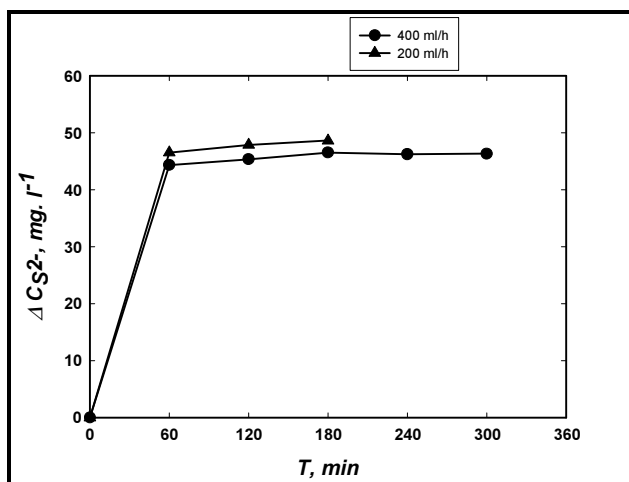


Фиг. 7. Сравнение между скоростта на окисление на сулфидните йони в лабораторната горивна клетка и в пилотната инсталация.

В пилотната инсталация с насипан активен въглен беше проведен и непрекъснат процес на окисление на сулфидни йони. Разтвор с начална концентрация 50 мг/л се подаваше и отвеждаше непрекъснато в сулфидното отделение. Работено беше при два различни дебита - 200мл/ч и 400 мл/ч. На Фиг. 8. са представени резултатите от непрекъснатия процес. Фигурата представлява разликата в концентрацията на вход и на изход от реактора като функция на времето. И при двата изследвани дебита процесът се стабилизира на практика още на първия час. При по-ниския дебит на третия час няма никакви сулфиди на изход от реактора. Йодометричният анализ показва, че на изход се съдържат главно сулфити, които при увеличаване на времепрестоя на разтвора в реактора т.е. допълнително намаление на захранващия дебит, ще бъдат напълно окислени до сулфати.

Друга съществена възможността за повишаване на ефективността на горивния елемент е нанасяне на катализатор върху електродите. Последното ще доведе до увеличаване на мощността на горивния клетка, както и на скоростта на окисление на сулфидите.

Правени бяха експерименти за подаване на чист кислород в кислородното отделение на всички изследвани горивни клетки, както при периодичен, така и при непрекъснат режим на работа. Повишаването на ефективността не надвишаваше няколко процента.



Фиг. 8. Резултати от непрекъснат процес на работа на пилотна инсталация.

Заклучение

Мощността на лабораторния модел на горивен елемент се увеличава четири пъти с десетократно увеличаване на солеността на изходния разтвор.

Горивните клетки с насипан активен въглен в кислородното отделение показват значително по-висока мощност от тези без активен въглен.

Активния въглен увеличава съществено повърхността на електрода, разпределя равномерно газовата фаза, реакцията се осъществява на междуфазната повърхност газ-течност-твърда фаза.

Конструирана е пилотна горивна клетка, която показва добри показатели по отношение на мощност и скорост на окисление на сулфидните йони. Чрез комбинирането на няколко горивни клетки би могло да се достигне до батерия от горивни елементи, работещи при предварително зададена мощност

и осигуряващи пълно обезвреждане на сулфидните йони.

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] Peta J Mudie, André Rochon, Ali E Aksu, Helen Gillespie, Dinoflagellate cysts, freshwater algae and fungal spores as salinity indicators in Late Quaternary cores from Marmara and Black seas, Marine Geology, 190, 1-2, 2002, 203-231.
- [7] S.P. Young, T.I.J. Smith, J.R. Tomasso Survival and water balance of black sea bass held in a range of salinities and calcium-enhanced environments after abrupt salinity change, Aquaculture, 258, 1-4, 2006, 646-649.
- [8] М. Мартинов, Е. Разказова –Велкова. В. Бешков, Енергийна ефективност на електрохимична горивна клетка за окисление на сулфидни йони от Черно море: Част I. Конструкция на горивната клетка, Научни трудове том LX “Хранителна наука, техника и технологии – 2013“, 18-19 октомври 2013, Пловдив, стр. 1046-1050.
- [9] Е. Разказова-Велкова, М. Мартинов, Л. Люцканов, Н. Дерменджиева, В. Бешков, Енергийна ефективност на горивна клетка за окисление на сулфидни йони от Черно море. Част II. Подбор на електроди, Научни трудове том LX “Хранителна наука, техника и технологии – 2013“, 18-19 октомври 2013, Пловдив, стр. 1092-1096.
- [10] Elena N. Razkazova-Velkova, Martin 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.

[11] Rees T. D., Gyllenpetz A. B., Dochery A. C., (1971), Analyst, 96, 201

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 ДНС7ПП-01/32/2011) от 2011 г. на Министерството на образованието, младежта и науката, Република България.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was accomplished with the project HYSULFCELL supported by the program BS-ERA.NET (FP7 of the European Union), grant BS-ERA.NET, Pilot Joint Call 2010/2011 of the Ministry of Education, Youth and Science, Republic of Bulgaria.