



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115711** (13) **C2**
(51) МПК

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

C01B 3/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2016 02848</p> <p>(22) Дата подання заявки: 21.03.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.12.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 12.09.2016, Бюл.№ 17</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.12.2017, Бюл.№ 23</p>	<p>(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Володимир Борисович (UA), Тульський Геннадій Георгійович (UA), Желавська Юлія Анатоліївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ" НТУ "ХПІ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 55041 U, 10.12.2010 SU 495819 A1, 15.12.1975 RU 2232830 C2, 27.03.2004 MD 375 Y, 31.05.2011 GB 1521164 A, 16.08.1978 CN 103046068 A, 17.04.2013 CN 104911624 A, 16.09.2015</p>
--	---

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОСИНТЕЗУ ВОДНЮ З АНОДНИМ ДЕПОЛЯРИЗАТОРОМ

(57) Реферат:

Винахід належить до водневої енергетики, зокрема до виготовлення низькотемпературних електрохімічних генераторів водню. Заявлено спосіб електросинтезу водню в електролізері, що містить анодний деполяризатор та водний електроліт. Згідно з винаходом, як анодний деполяризатор використовують цинк або його сплав з алюмінієм марки ЦА, між катодом та анодом розташовують газонепропускну діафрагму, як катод використовують нікелеві або нікельовані пластини, а електролізер має проточну конструкцію. Винахід дозволяє одержувати водень безперервним електролізом води та підвищити стабільність процесу.

UA 115711 C2

Винахід належить до області водневої енергетики, зокрема, до виготовлення низькотемпературних електрохімічних генераторів водню, які можуть бути застосовані у системах на основі відновлювальних джерел енергії - сонця, вітру.

5 Відомий спосіб отримання водню шляхом електрохімічного розкладання води в електролізері, електроліт якого являє собою водний розчин гідроксиду натрію або калію. Така технологія детально вивчена та комерційно доступна, однак вимагає високих енергетичних витрат [1].

10 Відомі термоелектрохімічні цикли. У сульфатному циклі теплова енергія (наприклад, від ядерного реактора) використовується для розкладання концентрованої сірчаної кислоти з утворенням кисню та оксиду сірки (IV), який електрохімічно окислюється на аноді з платини з утворенням протонів. На катоді протони відновлюються до водню, а в катодному просторі накопичується сірчана кислота. Заміна прямого електролізу води на термічний розклад сірчаної кислоти та електроокислення оксиду сірки (IV) дозволяє скоротити витрату електроенергії до 42 % у порівнянні зі звичайним електролізом води [2]. Відомий метан-метанольний цикл.

15 Тристадійний метан-метанольний цикл включає дві термохімічні стадії - генерування синтез-газу і синтез метанолу, та електрохімічну - розкладання метанолу на метан і кисень. ККД циклу складає 33-40 % при використанні високотемпературного ядерного реактора як джерела електроенергії [3]. Здійснення циклу вимагає включення в схему газороздільних систем для виведення з циклу водню, кисню та повернення метану в початок циклу. Недоліками

20 термоелектрохімічних циклів є: складність процесу, необхідність у високотемпературному ядерному реакторі як джерелі теплової енергії, необхідність удосконалення хімічної технології і матеріалів.

Відомий електролізер для отримання кисню і водню, який додатково містить поляризуючі розчин електроди, електрично ізольовані від електроліту за допомогою ізолятора та розташовані з боків міжелектродного простору. В результаті напруга на електролізері

25 знижується на 0,1-0,3 В [4]. Однак, зниження напруги не значне.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу по технічній суті та результату, що досягається, є спосіб отримання водню з магнієвим реагентом та зневоднюючою речовиною [5]. Зневоднюючий агент вибирають з пропонованих: тринатрієвої солі ЕДТА, тетранатрієвої солі ЕДТА, кислоти ЕДТА, натрієвої солі N, N-ди(2-гідроксилетил)гліцину, суміші тетранатрієвої солі ЕДТА та натрієвої шари N, N-ді(2-гідроксилетил)гліцину. Спосіб дозволяє підвищити вихідну

30 потужність, а зменшення розміру електролізера досягається за рахунок меншого обсягу осаду та утилізації води, звільненої від осаду. Недоліками способу є періодична зупинка непроточного електролізера для обслуговування та неминуче отруєння платинового каталізатора на катоді, оскільки до складу використовуваного магнієвого сплаву AZ31-B входить 1 % цинку та 0,45 % інших домішок, що включають Cu, Fe, Ni, які катодно відновлюються, повністю перекриваючи (отруюючи) каталітично-активний шар платини. Таким чином, застосування платинових каталізаторів стає недоцільним.

40 Задачею, що розв'язується даним винаходом, є підвищення стабільності роботи електролізера та забезпечення доступності складових матеріалів електролізера.

В основу винаходу поставлена задача створення способу електросинтезу водню в електролізері, що містить анодний деполяризатор та водний електроліт.

45 Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким як анодний деполяризатор використовується цинк або його сплав з алюмінієм марки ЦА, між катодом та анодом розташована газонепропускна діафрагма, як катод нікелеві або нікельовані пластини, а електролізер має проточну конструкцію.

Процес здійснюють у такий спосіб.

Електроліт, що містить сульфат або хлорид амонію з концентрацією солі 20-50 г/дм³ подається в камери електролізера. До катода та анода підключають джерело живлення постійним струмом густиною 1-2 А/дм². При окисненні анода з цинку або цинкового сплаву з алюмінієм утворюються розчинні комплекси цинку $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ та гідроксиду алюмінію, які видаляються з анодної камери завдяки проточній конструкції електролізера. Швидкість потоку електроліту становить 0,15-0,4 дм³/А*год. Передбачено вилучення металів реагентним та електрохімічним способами з повторним використанням амонійних солей. Як матеріал

50 діафрагми може бути використаний полівінілхлорид, хлорин, поліпропілен, капрон та тефлон. Для зниження поруватості діафрагми можуть бути ущільнені шляхом термічної обробки при температурі 423-473 К. Таким чином забезпечується непроникність кисню в катодний простір, насичений воднем. У катодній камері утворюється газоподібний водень, який збирається та може бути використаний для одержання тепла.

55

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що електролізер може працювати безперервно, причому напруга на електролізері складає 1,1-1,2 В та не зростає з часом. На аноді цинк або цинковий сплав розчиняються за реакціями: $Zn+4NH_3=[Zn(NH_3)_4]^{2+}+2e$; $Al+3OH=Al(OH)_3+3e$. Константа нестійкості вказаного комплексу цинку складає $3,46 \cdot 10^{-10}$, таким чином забезпечується зниження концентрації іонів Zn^{2+} до значень, при яких гідроксид цинку є розчинним, завдяки чому анодний процес відбувається без формування осадів.

Крім того, поляризованість цинку значно нижча за магній, через що потенціал не значно змінюється при коливаннях густини струму.

Між катодною та анодною камерами розташована газонепропускна діафрагма, завдяки чому у катодний простір не надходять іони металів, тому на катоді відбувається лише один процес - відновлення водню з іонів гідроксонію.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що як анодний деполаризатор використовується цинк або цинковий сплав ЦА (вміст алюмінію - 4-5 %), а не магнієвий сплав марки AZ31-B. Між катодом та анодом додана діафрагма. Як матеріал катода використовується вихідна нікелева сітка, а не нікелева сітка, модифікована платиновим каталізатором, зв'язаним політетрафторетиленом.

Відомо, що поляризація при окисненні цинку нижче, ніж кисню, а іони цинку Zn^{2+} зв'язуються у розчинні комплекси з амоній-іоном. Однак, не відомий спосіб електросинтезу водню у проточному електролізері, що містить анодний деполаризатор у вигляді цинкового сплаву ЦА, водний електроліт катод з нікелю, газонепропускну діафрагму.

А саме використання цього способу дозволяє одержувати водень безперервним електролізом води та підвищити стабільність процесу.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу води є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" й "істотні відмінності".

Приклад 1.

Електролізер складається з корпусу, в якому розташовані катода та аноди. Анод виготовлений з магнієвого сплаву AZ31B. Катод виготовлений у вигляді нікелевої сітки з покриттям платиновим каталізатором, що зв'язаний політетрафторетиленом. Електроліт складається з 4 г хлориду натрію, 100 г води, 4 г натрієвої солі N, N-ди(2-гідроксіетил)гліцину. Об'єм осаду гідроксиду магнію складає $3,37 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{год.}$, через що періодичність зупинок електролізера складає 2-5 А•год.

Приклад 2.

Електроліт, що містить хлорид амонію з концентрацією солі 30 г/дм^3 подається в камери електролізера. До цинкового катода та анода площею по 1 дм^2 підключають джерело живлення постійним струмом густиною 2 А/дм^2 . При цьому напруга на електролізері становить 1,1 В. У катодній камері, яка відокремлена від анодної камери термообробленою хлориною діафрагмою, протони відновлюються до газоподібного водню з виходом за струмом 97 %. Продуктивність електролізера $0,8 \text{ дм}^3$. Електроліз ведуть при кімнатній температурі. Електролізер має непроточну конструкцію, тому через 30 хв. анод пасивується гідроксополуками цинку та алюмінію, на аноді утворюється газоподібний кисень, а напруга на електролізері зростає до 3 В і більше.

Приклади 3-6.

Електроліт, що містить хлорид або сульфат амонію подається в камери електролізера. До катода та анода площею по 1 дм^2 підключають джерело живлення постійним струмом густиною струму j . При цьому напруга на електролізері становить U . Проточна конструкція електролізера дозволяє виводити розчинні сполуки цинку та алюмінію з камер електролізера зі швидкістю S . У катодній камері, яка відокремлена від анодної камери термообробленою хлориною діафрагмою, протони відновлюються до газоподібного водню з виходом за струмом BC_k . Електроліз ведуть при кімнатній температурі. Експлуатаційні характеристики способу див. у табл.

Експлуатаційні характеристики електролізера прикладами 3-6

Експлуатаційні характеристики	Приклади			
	3	4	5	6
Матеріал анода	Zn	ЦА	Zn	ЦА
Склад електроліту	NH ₄ Cl, 30 г/дм ³		(NH ₄) ₂ SO ₄ , 30 г/дм ³	
BC _к , %	96	97	96	97
j, А/дм ³	1	1	1	2,5
U, В	0,50	0,65	0,54	1,20
S, см ³ /год.	130	130	160	400
Періодичність зупинок електролізера, А*год.	20-25	15-20	15-20	10-15

Таким чином, зіставлення даних, наведення у прикладах, показує, що запропонований спосіб електросинтезу водню з анодним деполяризатором забезпечує підвищення стабільності роботи електролізера та доступність складових матеріалів електролізера. Економічна доцільність використання пропонованого способу обумовлена заміною нікелевого катода з платиновим каталізатором на нікелеву пластину, а також анодного деполяризатора з магнієвого сплаву AZ31В на цинк або цинковий сплав ЦА.

Джерела інформації:

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. - Киев: Наукова думка, 2002. - 336 с.
2. Дамаскин Б.Б. и др. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирли на. - 2 е изд., испр. и перераб. - М.: Химия, КолосС, 2006. - 672 с.
3. Шпильрайн Э.Э. и др. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов; Под ред. В.А. Легасова. - М: Энергоатомиздат, 1984-264 с.
4. Пат РФ - 2400565 - Электролизер для получения водорода и кислорода - Тугарёв А.В.
5. US3703358 A - Method of generating hydrogen with magnesium reactant.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб електросинтезу водню в електролізері, що містить анодний деполяризатор та водний електроліт, який **відрізняється** тим, що як анодний деполяризатор використовують цинк або його сплав з алюмінієм марки ЦА, між катодом та анодом розташовують газонепропускну діафрагму, як катод використовують нікелеві або нікельовані пластини, а електролізер має проточну конструкцію.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601