



UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA

Piața Victoriei Nr.2 - 300006 TIMIȘOARA - ROMÂNIA

Tel: 40-256-40.32.10

Fax: 40-256-40.30.21

E - mail: rector@rectorat.upt.ro

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC Anul 2012

Producerea hidrogenului din apa Marii Negre cu ajutorul pilelor de combustie (HYSULFCEL)

BS ERA.NET ID 31 /2011

Contract nr. 7-046/2011

Autori:

Prof.dr.ing. VASZILCSIN Nicolae (responsabil partener UPT)

Prof.dr.ing. ȘERBAN Viorel-Aurel

Conf.dr.ing. KELLENBERGER Andrea (membru Technical Staff Project)

Conf.dr.ing. RADUTA Aurel

Conf.dr.ing. NICOARA Mircea

Conf.dr.ing. MANEA Florica

Șef lucrări dr.chim. DUTEANU Narcis (membru Executive Board)

Asist.ing. DAN Mircea Laurentiu

05.12.2012

CUPRINS

OBIECTIVELE ANULUI 2012	3
REZUMAT	4
DESCRIERE ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ	8
Etapa II . Studii experimentale asupra celulelor de electroliză, a pilelor de combustie și a sistemelor de stocare.....	9
Activitatea II.1. Analiza datelor disponibile referitoare la compoziția apelor Mării Negre	9
Bibliografie	21
Activitate II.2. Implementarea calculelor teoretice pentru cazul obținerii hidrogenului din soluții cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri	23
Bibliografie	30
Activitate II.3. Studii voltametrice privind efectul speciilor chimice din apa Mării Negre asupra activității catalitice a electrozilor din celulele utilizate la obținerea hidrogenului	31
Bibliografie	41
Activitatea II.4. Studii teoretice și experimentale asupra influenței hidrogenului sulfurat/sulfurilor asupra activității catalitice a electrozilor și membranelor utilizate în pilele de combustie	42
Bibliografie	57
Activitatea II.5. Studii experimentale asupra posibilităților de intensificare a procesului de extracție a metalelor din soluții diluate	60
Bibliografie	76
Activitatea II.6. Studiul influenței hidrogenului sulfurat asupra materialelor utilizate în instalația de stocare a hidrogenului	77
Bibliografie	90
Activitatea II.7. Experimentarea unui senzor de hidrogen sulfurat/sulfuri în apa de mare și mediu gazos	92
Bibliografie	99
CONCLUZII	102

OBIECTIVELE ANULUI 2012

1. Analiza datelor disponibile referitoare la compoziția apelor Mării Negre.
2. Implementarea calculelor teoretice pentru cazul obținerii hidrogenului din soluții cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri.
3. Studii voltametrice privind efectul speciilor chimice din apa Mării Negre asupra activității catalitice a electrozilor din celulele utilizate la obținerea hidrogenului.
4. Studii teoretice și experimentale asupra influenței hidrogenului sulfurat/sulfurilor asupra activității catalitice a electrozilor și membranelor utilizate în pilele de combustie.
5. Studii experimentale asupra posibilităților de intensificare a procesului de extracție a metalelor din soluții diluate.
6. Studiul influenței hidrogenului sulfurat asupra materialelor utilizate în instalația de stocare a hidrogenului.
7. Experimentarea unui senzor de hidrogen sulfurat/sulfuri în apa de mare și mediu gazos.

REZUMAT

În cadrul activității II.1. s-a urmărit analiza informațiilor din literatura de specialitate referitoare la compoziția apelor Mării Negre punând accent asupra distribuției oxigenului și hidrogenului sulfurat, precum și a datelor legate de compoziția și parametri fizico-chimici ai apei de mare naturale și sintetice. În cazul Mării Negre compoziția este determinată în principal de stratificarea pe verticală ce apare datorită diferențelor de densitate. Acesta duce la existența a trei straturi cu proprietăți diferite, și anume: straturile oxic, suboxic și anoxic. Stratul oxic este caracterizat prin absența H_2S și prin valori ridicate ale concentrației oxigenului dizolvat de 250–450 μM în zonele superioare aflate la adâncimi de 40-50 m, cu variații sezoniere importante. În continuare se remarcă scăderea concentrației O_2 cu adâncimea până la valori de 10 μM la limita superioară a stratului suboxic, aflată la densități de 15,6 $kg\ m^{-3}$. Stratul suboxic este caracterizat prin concentrații scăzute ale O_2 ($< 10\ \mu M$) și ale H_2S ($< 1\ \mu M$), având grosimi între 20-50 m. Limita superioară a stratului suboxic corespunde unei densități de 15,6 $kg\ m^{-3}$ iar limita inferioară unei densități de 16,2 $kg\ m^{-3}$, indiferent de locație sau de sezon. Stratul anoxic este caracterizat prin absența oxigenului și creșterea abruptă a concentrației de H_2S până la adâncimi de 500 m, urmată de o creștere mai lentă până la valori de 400 μM la 2200 m. S-au observat concentrații crescute ale H_2S în partea de sud-vest a Peninsulei Crimeea, posibil și în zona platformelor continentale ale României și Bulgariei, datorită prezenței unor cantități mari de sedimente și intensificării proceselor biochimice în aceste zone. În ceea ce privește compoziția apelor marine au fost identificați un număr de 11 ioni principali a căror concentrație depășește 1 ppm și au fost prezentate rețete standardizate pentru prepararea apei de mare sintetice cu o salinitate de 35‰.

În capitolul II.2 sunt prezentate valorile potențialelor reversibile corespunzătoare echilibrelor care se pot stabili în sistemul $S - H_2O$. Sunt discutate detaliat reacțiile reversibile cu relevanță pentru apa de mare cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri. Întrucât cele mai utile informații asupra comportării electrochimice a apei de mare se obțin din date voltametrice, se prezintă metoda de determinare a rezistenței la transfer pe baza acestora. Metoda a fost utilizată pentru calcularea rezistenței la transfer în reacția catodică de obținere a hidrogenului prin electroliza apei de mare.

În capitolul II.3 este prezentat efectul catalitic al aminelor aromatice: anilina și benzilamina în reacția catodică de degajare a hidrogenului. Ca electrolit suport s-a folosit o soluție de acid sulfuric 0,5 mol L^{-1} , în care s-au realizat concentrații ale aminelor de 10^{-2} , 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} și 10^{-5} mol L^{-1} . Efectul catalitic al acestor amine a fost studiat prin voltametrie liniară. Curbele de polarizare au fost trasate cu un potențiostat/galvanostat PAR 2273. Determinările au fost efectuate într-o celulă de sticlă necompartimentată, utilizând un electrod de platină cu suprafața de 0,02 cm^2 , un contraelectrod din sită de platină, iar ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de $Ag/AgCl$

(saturat). Determinările s-au efectuat cu barbotare continuă de azot în vederea eliminării oxigenului dizolvat.

Prezența benzilaminei în soluția de acid sulfuric $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ provoacă o depolarizare considerabilă a procesului catodic, fapt care sugerează că benzilamina are un efect catalitic în reacția de degajare catodică a hidrogenului. Se poate observa, de asemenea, că odată cu creșterea concentrației de benzilamină, depolarizarea procesului catodic este tot mai accentuată. S-a mai constatat de asemenea că efectul catalitic care se înregistrează în prezența anilinei este mult mai intens decât în prezența benzilaminei. Dacă comparăm voltamogramele trasate în prezența benzilaminei cu cele trasate în prezența anilinei, se poate constata faptul că efectul catalitic al celor două amine este comparabil doar la concentrații reduse ale aminelor ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). La concentrații mai mari, anilina are un efect catalitic semnificativ mai pronunțat.

Pentru determinarea parametrilor cinetici asociați reacției catodice de degajare a hidrogenului, au fost trasate pantele Tafel $\eta = f(\log i)$.

Din datele obținute după calcularea parametrilor cinetici, se observă că mărirea temperaturii determină micșorarea coeficientului de transfer $1-\alpha$, atât în prezența aminelor în soluția de electrolit cât și în absența acestora. Examinând valorile curentului de schimb se poate constata că, așa cum era de așteptat, temperatura influențează sensibil curentul de schimb i_0 , care este direct proporțional cu viteza de desfășurare a HER, în limitele în care controlul cinetic este determinat de etapa de transfer de sarcină. Acest fapt este și consecința micșorării semnificative a energiei de activare.

Energia de activare pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului s-a calculat pe baza diagramelor Arrhenius utilizând dependența liniară $\log|i_0| = f(T^{-1})$. Pe baza rezultatelor obținute după calcularea energiei de activare, se poate observa că aceasta scade odată cu creșterea concentrației de compus organic adăugat, ceea ce înseamnă că aminele prezintă efect catalitic în HER.

Utilizarea aminelor aromatice în calitate de catalizator în reacția de degajare a hidrogenului reprezintă o metodă de intensificare a procesului și de micșorare a energiei electrice consumate la obținerea hidrogenului prin electroliza apei.

Capitolul II.4. este dedicat studiului efectului combinațiilor cu sulf prezente în apa de mare asupra activității catalitice a electrozilor folosiți în pilele de combustie și în reactoarele electrochimice pentru electroliza apei. Dezvoltarea industrială intensiva din ultimul secol a condus la o creștere a cererii de surse de energie pentru aplicațiile mobile, întrucât utilizarea surselor clasice are ca efect generarea de gaze ce contribuie la intensificarea efectului de sera. O alternativă este oferită de către pilele de combustie H_2/O_2 . Deși, o lungă perioadă de timp s-a crezut că straturile catalitice implicate în construcția PEM-FC prezintă stabilitate ridicată, datele experimentale obținute au demonstrat faptul că acestea pot fi foarte ușor contaminate de prezența în fluxul de gaze a unor cantități reduse de CO , H_2S , NH_3 .

Dintre toți acești contaminanți, hidrogenul sulfurat duce la o dezactivare rapidă și cu efecte dezastruoase a centrilor catalitici de la nivelul anodului și catodului. În urma cercetărilor întreprinse s-a demonstrat că procesul de adsorbție a H_2S este un proces disociativ care conduce la obținerea sulfurilor metalice. Simultan s-a demonstrat că adsorbția H_2S nu se produce numai la suprafață, ci se produce o migrare a contaminantului în interiorul straturilor catalitice, blocând astfel centrul electroactiv cu efecte dezastruoase asupra performanțelor pilelor de combustie.

Datele experimentale obținute au demonstrat că procesul de adsorbție a H_2S pe suprafața catalizatorului este un proces cumulativ, ceea ce duce la degradarea ireversibilă a straturilor catalitice. Acest lucru apare ca urmare a aglomerării particulelor de catalizator, cât și ca urmare a adsorbției ireversibile a contaminantului pe suprafața catalizatorului. Calculele efectuate au

demonstrat ca prin creșterea temperaturii se produce o scădere a gradului de adsorbție a H_2S pe suprafața catalizatorului, astfel este recomandat ca pentru regenerarea straturilor catalitice să se lucreze la temperaturi cât mai ridicate.

Capitolul II.5 tratează problema intensificării procesului de extragere catodică a metalelor. Extragerea metalelor din soluții apoase diluate prin metoda electrochimică cu electrolit staționar (în regim staționar) decurge cu randamente relativ reduse și necesită un consum specific de energie ridicat. Studiile experimentale propun ca alternativă la această metodă cu electrolit staționar, metoda de extragere a metalelor pe cale electrochimică cu electrod vibrat.

Intensificarea proceselor de electrod prin vibrație reiese din studiile voltametrice efectuate pentru procesele de depunere catodică a metalelor pe electrod vibrat, comparativ cu electrocul staționar. Au fost determinate, de asemenea, randamentele de curent și consumurile specifice de energie corespunzătoare celor două metode concurente, procesul în regim staționar, respectiv procesul cu electrod vibrat, condițiile de lucru și parametrii de lucru aleși fiind identici. În determinările efectuate s-a urmărit extragerea cuprului din soluții apoase diluate, în care concentrația ionilor metalici este cuprinsă în intervalul $1-10 \text{ gL}^{-1}$.

Datele experimentale evidențiază eficiența utilizării metodei electrochimice cu electrod vibrat în extragerea metalelor din soluții apoase diluate.

Capitolul II.6 abordează Studiul influenței hidrogenului sulfurat asupra materialelor utilizate în instalația de stocare a hidrogenului.

Efectul direct al hidrogenului sulfurat asupra materialelor ingineresti este legat de caracterul său ușor acid atunci când este dizolvat în apă. Cu toate acestea, în afara efectului de dizolvare anodică produs asupra materialelor pe bază de fier (oțeluri carbon și slab aliate, fonte etc.), rezultând în anumite condiții o coroziune accelerată, au fost puse în evidență și situații în care prezența H_2S are efecte de inhibiție asupra coroziunii produselor pe bază de fier (1,2).

Astfel efectul de inhibiție a coroziunii este atribuit formării unei pelicule superficiale pasivante de sulfură de fier (FeS).

Compoziția efectivă a stratului superficial pasivant este disputată de diferiți autori fiind evidențiate în funcție de concentrația în H_2S diverse sulfuri de fier în stare cristalină, precum

- Pirita (FeS_2 – cristalizată cubic)
- Troilita (FeS – cristalizată hexagonal)
- Kansita (Fe_9S_8)
- Pirhotita ($Fe_{(1-x)}S$, $x = 0 \dots 0.2$)
- Mackinawita ($(Fe,Ni)_{1+x}S$, având $x = 0 \dots 0.11$), cristalizată tetragonal

Efectul de protecție anticorozivă al peliculei de sulfuri este dat în principal de 3 parametrii importanți:

- nivelul pH al mediului apos,
- concentrația de H_2S a soluției, care acționează ca și electrolit,
- durata de imersie a componentelor din aliaje de Fe.

Activitatea II.7 are ca obiect realizarea unui senzor de hidrogen sulfurat/sulfură din apa de mare. Sulfura liberă (H_2S , HS^- , S^{2-}) este considerată o substanță extrem de importantă în mediul acvatic. Ea se găsește la scară largă în apele naturale și uzate și servește ca indicator de poluare foarte important pentru apă, în special datorită potențialului său de a otrăvi multe organisme acvatice, chiar și la concentrații reduse. Prezența sulfurii în apă ca hidrogen sulfurat poate cauza un gust și miros nedorit, precum și efecte toxice asupra vieții acvatice.

Acest studiu a avut ca scop examinarea oxidării directe a sulfurii în soluție apoasă, la un electrod de diamant dopat cu bor (BDD) și la un electrod compozit de fibra de carbon-epoxi

(CNF-epoxi). Pentru a testa răspunsul electrochimic al celor doi electrozi pentru determinarea sulfurii s-a aplicat tehnica de voltametrie ciclică (CV), atât în electrolit suport soluție Na_2SO_4 de concentrație 0,1 M, cât și în apă de mare simulată. De asemenea, CV și cronoamperometria (CA) au fost folosite în testele de detecție a sulfurii în apă de mare simulată.

Ambii electrozi utilizați în studiu, cel de diamant dopat cu bor (BDD) și cel compozit de nanofibra de carbon (CNF-epoxi) au prezentat caracteristici electrochimice adecvate pentru detecția directă amperometrică/voltmetrică a sulfurii în apa de mare simulată fără ca prezența anionului clorură în concentrație foarte mare să producă interferențe. Electrocul compozit de nanofibră de carbon a permis atingerea unei sensibilități mai bune comparativ cu electrocul de diamant dopat cu bor folosind voltametria ciclică. Aplicarea tehnicii electrochimice de cronoamperometrie, care reprezintă cea mai ușoară tehnică electrochimică din punct de vedere al exploatarei, și astfel și a aplicației practice, a condus la obținerea unor sensibilități similare pentru cele două tipuri de electrozi, dar mult mai scăzute comparativ cu cele obținute prin tehnica CV, aspect care ar putea fi explicat prin posibila colmatare a materialului de electrod. Aceste rezultate informează asupra potențialului real de utilizare a ambilor electrozi pentru detecția sulfurii în apa de mare, selectarea tehnicii și a materialului de electrod realizându-se pe baza cerințelor practice specifice.