



ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ, ИЗПОЛЗВАЙКИ ЦИРКОНИЕВ КАТАЛИЗАТОР

Н. Дерменджиева^{1,*}, Д. Узун², Г. Пчеларов², К. Петров², Е. Разказова-Велкова¹



¹ *Институт по инженерна химия – Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 103, София, 1113, България*

² *Институт по електрохимия и енергийни системи – Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 10, София, 1113, България*

* E-mail: n.dermendzhieva@iche.bas.bg

ВЪВЕДЕНИЕ

Сулфидните йони, в промишлените отпадъчни и природни води, са токсични и нарушават екологичното равновесие. Целта на настоящото научно изследване е да се разработи структуриран катализатор за тяхното окисляване до сулфати, които са екологосъобразни продукти и присъстват в широки концентрационни граници в природните води. Тези катализатори могат да се използват за окисляване на сулфиди от различни индустриални и природни източници. Реакциите могат да протичат, както самостоятелно, като филтруващи системи с каталичини свойства, така и в комбинация с различни електрохимични методи, като електроди в горивни елементи или електролизатори.

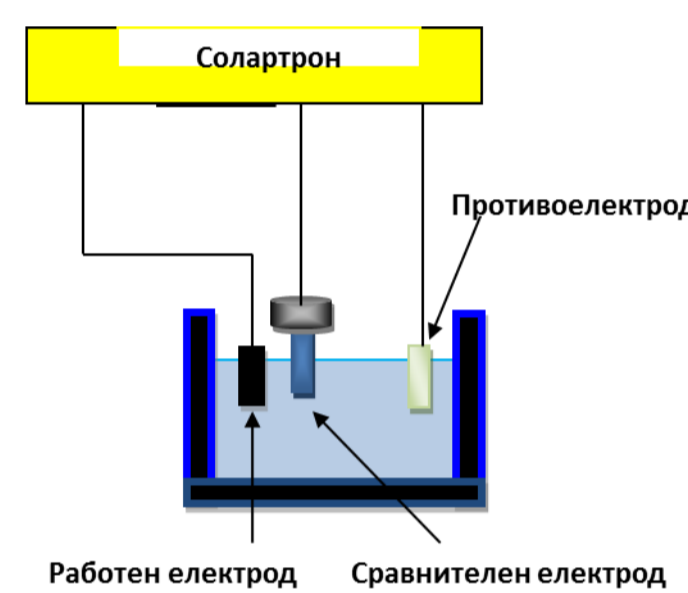
В предишни наши изследвания е показано, че катализатор, съдържащ ZrO_2 , дава добри резултати за окисление на сулфиди [1]. Синтезиран е ZrO_2 -катализатор, инкорпориран в матрица от активен въглен в съотношение 1:3 [2]. Повърхността на новият каталитичен материал е охарактеризирана чрез адсорбция по йод и е изследвана с XRD, BET и SEM. От получената каталитична маса са изработени двустранно покрити електроди върху токовод от неръждаема стомана, чрез пресоване и нагряване при 300°C [3]. Изследваните електроди са с геометрична площ от 1 cm². Направени са електрохимични изследвания за окисление на сулфидни йони в моделен електролит – 60 mg.l⁻¹ S²⁻ и 18 g.l⁻¹ NaCl. Изработени и оптимизирани са електродите по отношение на количеството на катализатора и свързващото вещество (PTFE). Електродите са изследвани електрохимично чрез циклична волтаперометрия, галваностатични измервания и Тафелови наклони. Електродите, съдържащи 40 mg/cm² от каталичината маса в електрода показваха по ниско – свръхнапрежение на потенциала при галваностатични измервания.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Материали

Електролит: натриев сулфид ($Na_2S \cdot 9H_2O$), натриев хлорид NaCl - закупени от Sigma-Aldrich.

Електрод: ZrO_2 -катализатор, инкорпориран в матрица от активен въглен в съотношение 1:3, получен лабораторно. Вулкан XC-72 саждите са с размер на частиците ~ 50 нанометъра и са закупени от „Cabot Corporation“. Като подложка и токовод е използвана мрежа от неръждаема стомана. Сравнителният електрод е обратим водороден електрод (RHE) закупен от “Gaskatel GmbH”, Германия. Противоелектродът е платина.



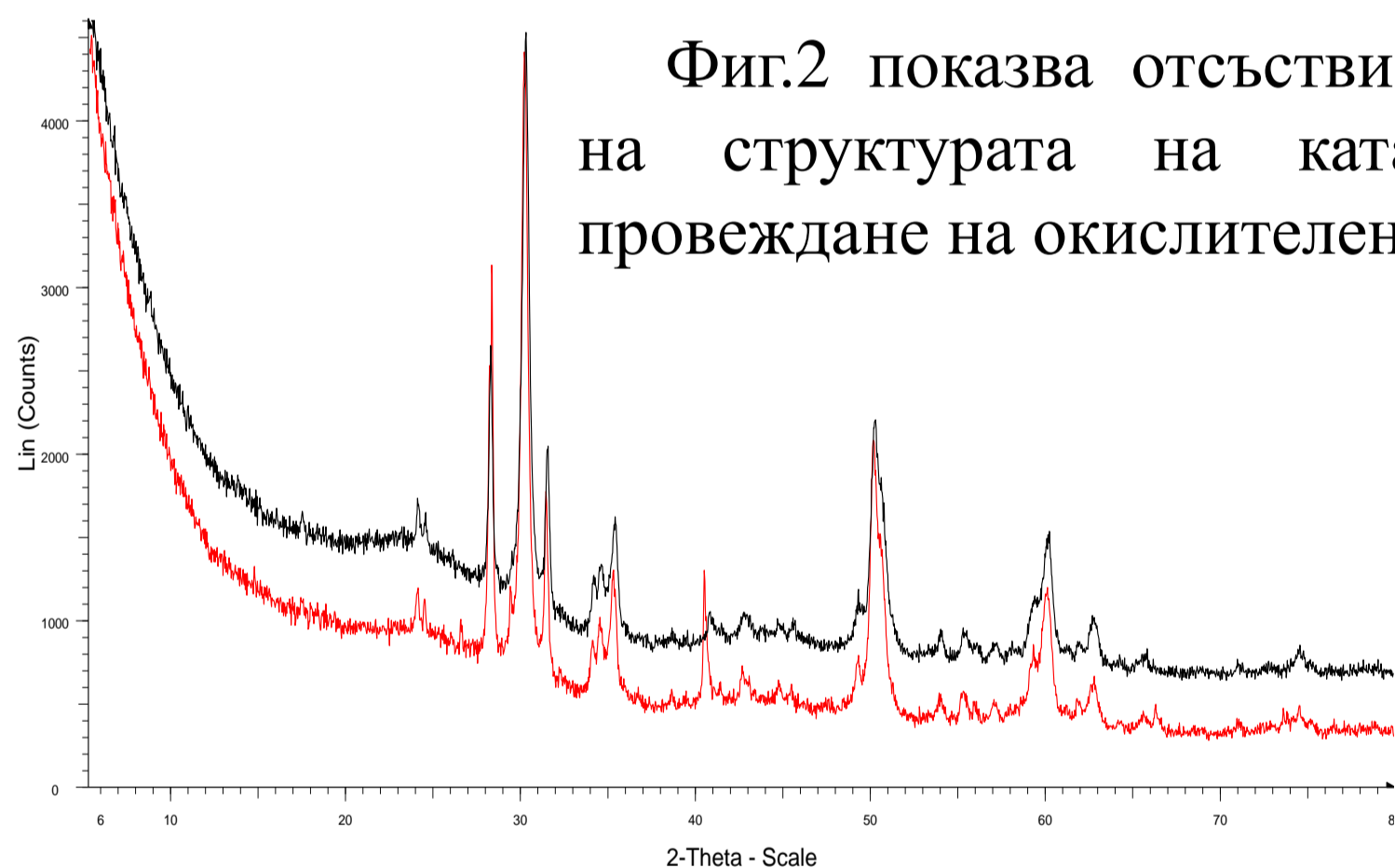
Фиг.1. Схема на триелектродна клетка

Експериментални условия

Всички електроди са с геометрична площ от 1 cm² и се приготвят от смес на катализатор и тefлонизирани сажди [60 mg.cm⁻² Вулкан XC-72 (35% тefлон)] като свързващо вещество. Сместа се притиска върху двете страни на токов колектор, който е мрежа от неръждаема стомана, при 300 °C и налягане от 300 атмосфери.

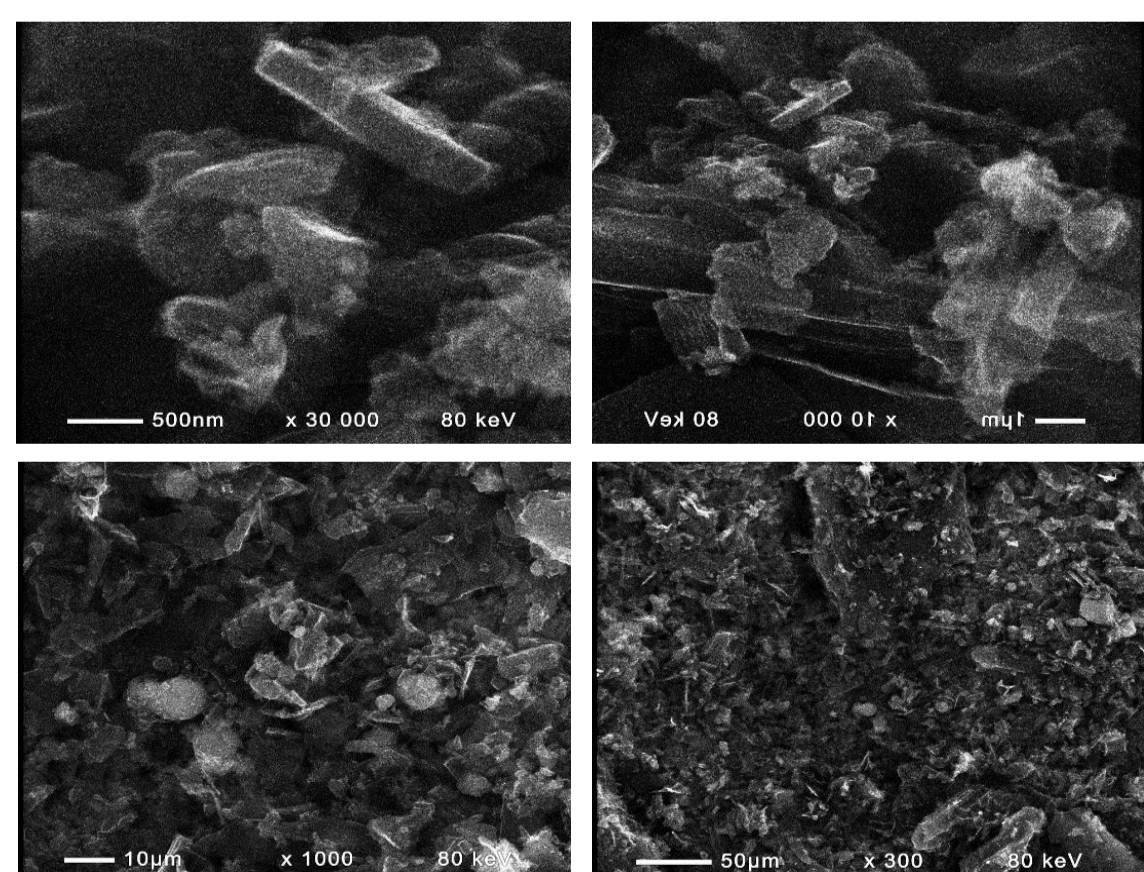
Концентрацията на S²⁻ в електролита е 65 mg.l⁻¹. Галваностатичните измервания са направени със Solartron 1286 при стайна температура и обем на клетката 50 мл.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

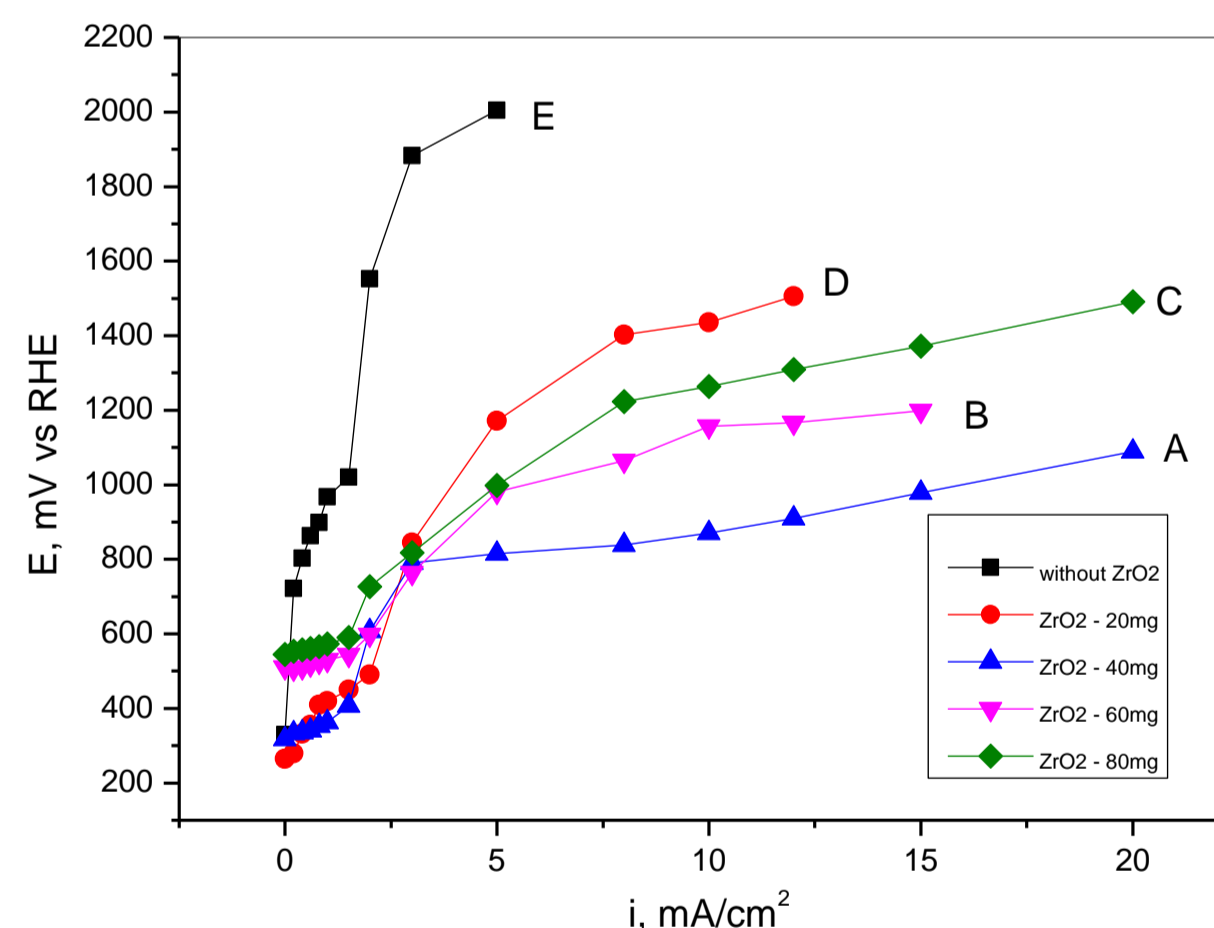


Фиг.2 показва отсъствието на промени на структурата на катализатора след провеждане на окислителен процес.

Фиг.2. Рентгенограма на използвания ZrO_2 катализатор преди (-) и след работата (-) му в работната клетка



Фиг.3. SEM изображение на ZrO_2 -катализатор



Фиг. 4. Галваностатични поляризационни криви на електроди, по отношение на количеството на каталичината маса на ZrO_2 -катализатор

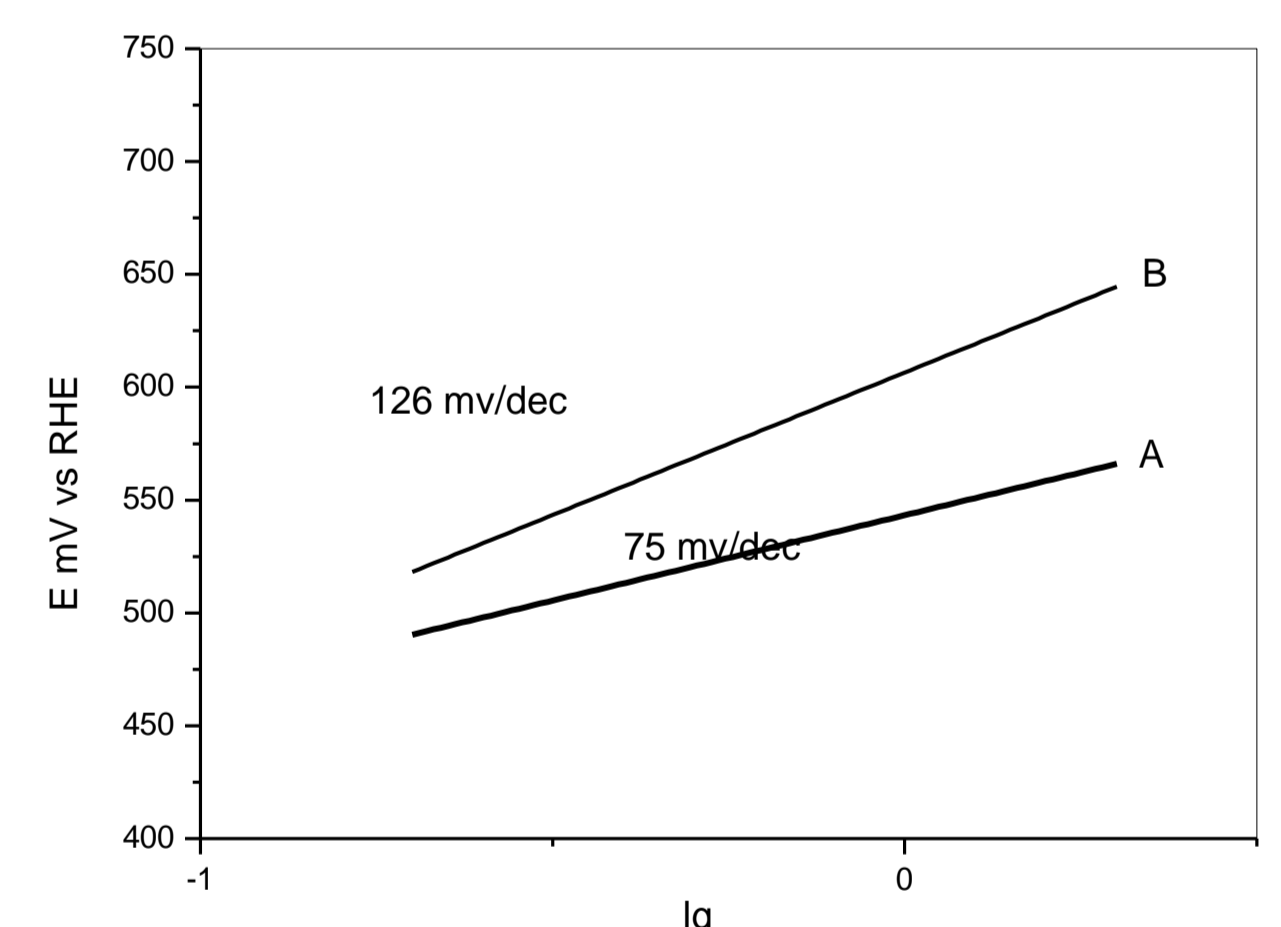
На фиг.4 са показани поляризационните криви на електроди, получени от 20mg, 40mg, 60mg, 80mg ZrO_2 -катализатор и без наличие на катализатор. От фигурата се вижда, че с най-добри електрохимични характеристики е електрод (A), съдържащ 40mg ZrO_2 -катализатор и 60mg Вулкан XC-72. При него имаме най-нисък свръхпотенциал. С малко по-големи свръхпотенциали и следователно с по-ниски характеристики е електрода, съдържащ 60mg ZrO_2 -катализатор и 60mg Вулкан XC-72.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. N. Dermendzhieva, E. Razkazova-Velkova, V. Beschkov, Kinetics of oxidation of sulfide ions in model solutions of sea water, Bulgarian Chemical Communications, 46 (4), 724-730, 2014.
- [2]. Л. Люцканов, А. Атанасов, Метод за третиране на въглеродсъдържащи материали, BG patent № 63594 /26.06.2002.
- [3]. D. Uzun, E. Razkazova-Velkova, K. Petrov, V. Beschkov, Electrochemical method for energy production from hydrogen sulfide in the Black sea waters in sulfide-driven fuel cell, Bulgarian Chemical Communications, 47 (3), 859-866, 2015.

БЛАГОДАРНОСТИ

Тази работа е подкрепена от министерство на образованието и науката по национална изследователска програма „Млади учени и постдокторанти“, DCM 577/17.08.2018г. и с финансовата подкрепа на национална изследователска програма „Нисковъглеродна енергия за транспорта и домакинствата (E+)“, предоставена от министерство на образованието и науката.



Фиг. 5. Тафелови зависимости на електроди, изработени от 40 mg (A) и 60 mg (B) ZrO_2 -катализатор

Обработените тафелови наклони (фиг.5) са на двата електрода (A и B), с най-добри електрохимични характеристики от поляризационните криви на фиг.4. От фигурата се вижда, че електрод A, съдържащ 40mg ZrO_2 -катализатор и 60mg Вулкан XC-72, показва по-добри кинетични параметри.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ниски плътности на тока (до 5 mA/cm²) измерените електроди показват сходни характеристики. При високи плътности на тока, най-добри електрохимични характеристики, показва електродът, съдържащ 40mg ZrO_2 -катализатор и 60mg Вулкан XC-72.