

к-736

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2626



Л.С. Котова, Ю.К. Пилипенко

О ЧИСТОТЕ ВОДОРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

1966

Л.С. Котова, Ю.К. Пиляпенко

О ЧИСТОТЕ ВОДОРОДА, ПОЛУЧАЕМОГО
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

4141/2 чф

ВНИИХ
ИЗДАНИЕ
1950

В настоящее время значительная часть водородно-ожижительных установок работает на водороде, получаемом методом электролиза воды. Водород из электролизера поступает иногда непосредственно в цикл ожижения, а иногда закачивается компрессором в баллоны и потребляется ожижительной установкой из баллонов. Водород перед ожижением проходит предварительную очистку от примесей (в основном от азота) на угле методом низкотемпературной адсорбции. Кислород легко может быть удален методом каталитической очистки. Для больших количеств ожижаемого водорода низкотемпературные адсорберы получаются громоздкими, поэтому интересно рассмотреть вопрос о возможности получения непосредственно в электролизере достаточно чистого водорода, чтобы полностью избежать низкотемпературной очистки водорода, поступающего на ожижение.

Рассмотрим возможные пути попадания примесей в электролизер и оценим, как они загрязняют получаемый водород. Примеси в электролизер могут поступать следующим образом:

- 1) с едким калием, который входит в состав электролита;
- 2) с дистиллированной водой, используемой для приготовления электролита при первоначальном заполнении электролизера;
- 3) с дистиллированной водой, непрерывно подаваемой в электролизер для разложения;
- 4) за счет диффузии через паронитовые прокладки, служащие для уплотнения рам электролизера.

Едкий калий в процессе эксплуатации не расходуется, если не считать утечек, и может длительное время работать без замены. Все примеси, находящиеся в электролите, поступают в электролизер одновременно при его заправке и, по-видимому, выделяются только в первое время работы электролизера. Время, в течение которого происходит газовыделение примесей, неизвестно. Обычно для приготовления электролита используют едкий калий чистый для анализа с пониженным содержанием хлора и имеющий следующие примеси:

K_2CO_3 - 1,5%,	Fe - 0,001%,
Cl - 0,004%,	Ag - 0,003%,

$$\begin{array}{l}
 \text{SO}_4 - 0,01\%, \\
 \text{SiO}_2 - 0,02\%, \\
 \text{PO}_4 - 0,005\%, \\
 \Sigma \text{N}_2 - 0,005\%,
 \end{array}
 \quad
 \left.
 \begin{array}{l}
 \text{Al}_2\text{O}_3 \\
 \text{Fe}_2\text{O}_3
 \end{array}
 \right\} - 0,02\%,$$

$$\text{Ca} - 0,012\%.$$

Из перечня примесей видно, что в виде газов, кроме кислорода, могут выделяться Cl и N₂. Хлор должен выделяться на аноде вместе с кислородом.

Если предположить, что азот находится в несвязанном состоянии, т.е. что он нейтрален, то следовательно, он будет поступать как в поток водорода, так и кислорода. Содержание примеси кислорода в водороде не рассматривается, так как водород проходит очистку от кислорода путем выжигания на хромоникелевом катализаторе.

1. Количество азота, поступающего в поток водорода из едкого калия, не превысит^{x/}:

$$V_{\text{N}_2 \text{ из кон}} = \frac{2a \cdot C_{\text{кон}} \cdot 10^3}{3\gamma_{\text{N}_2}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 800 \cdot 10^3}{3 \cdot 1,25} = 21,3 \text{ см}^3,$$

где a - содержание N₂ в КОН в весовых долях;
 C - количество КОН, растворенное в дистилляте (кг);
 γ - удельный объем N₂ (кг/м³).

Коэффициент 2/3 вводится из предположения, что азот распределяется между потоками водорода и кислорода пропорционально их объемам.

2. Количество азота, растворенного в дистилляте, который идет на приготовление электролита для первоначального заполнения электролизера, составляет:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{N}_2 \text{ из дист.}} &= \frac{2 \alpha \Sigma V_{\text{дист.}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot 10^3}{3} = \frac{2,1869 \cdot 10^{-2} \cdot 1860,079 \cdot 10^3}{3} = \\
 &= 18,300 \text{ см}^3,
 \end{aligned}$$

где $\alpha = 1,869 \cdot 10^{-2}$ - абсорбционный коэффициент Бунзена - объем воздуха (приведенный к 0°C и 760 мм рт.ст.), растворенный в одном объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт.ст. и температуре 20°C;

$\Sigma V_{\text{дист.}}$ - объем дистиллята (л);

C_{N_2} - содержание азота в воздухе.

3. Количество азота, попадающего в электролизер с воздухом, растворенным в дис-

^{x/} Все расчеты проводились для электролизера ЭФ-24/12, форсированного до 36 мм³/час N₂.

тиллированной воде, поступающей на разложение при $t^0 = 20^{\circ}\text{C}$, равно:

$$V_{\text{N}_2 \text{ из дист.}}'' = \frac{2}{3} \alpha V_{\text{дист.}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot 10^3 = \frac{2}{3} \frac{1,869 \cdot 10^{-2} \cdot 26,0 \cdot 79 \cdot 10^3}{10^2} =$$

$$= 256 \text{ см}^3 / \text{час},$$

$V_{\text{дист.}}$ - расход дистиллята (л/час).

4. Количество азота, проникающего в электролизер за счет диффузии через паронитовые прокладки, определить довольно трудно, т.к. внутренняя поверхность прокладок соприкасается с электролитом, наполненным пузырьками газа. Поэтому имеется два пути диффузии (рис. 1):

1 - через прокладки непосредственно к газовому пузырьку, сидящему на внутренней поверхности прокладки;

2 - через прокладки к электролиту и далее к пузырьку газа, находящемуся в объеме жидкости.

Второй процесс, по-видимому, имеет гораздо меньшее значение, т.к. электролит должен быть насыщен азотом в количестве, равновесном парциальному давлению азота в пузырьках газа. В расчетах вторым процессом пренебрегаем.

Таким образом, чтобы вычислить диффузию через прокладки, надо знать поверхность прокладок, покрытую газовыми пузырями. Согласно имеющимся данным^{/1/}, величина газонаполнения электролита для ванны, аналогичных электролизеру ЭФ 24/12, составляет около 20%. На основании этого примем для расчета, что 20% поверхности прокладок покрыто пузырьками газа. По-видимому, эта цифра в действительности меньше т.к. пузырьки больше сосредоточены в районе электродов, т.е. в центральной части электролитической ячейки. Тогда количество азота, диффундирующего через прокладки^{/2/}, равно:

$$V_{\text{N}_2 \text{ диф.}} = \frac{2}{3} \frac{3600 \cdot F \cdot \Delta p \cdot C_{\text{N}_2}}{\delta} = \frac{2}{3} p \frac{3600 \cdot 3550 \cdot 76 \cdot 0,79}{25} = 0,205 \cdot 10^8 \text{ л};$$

или для резины $V_{\text{N}_2 \text{ диф.}} = 0,455 \text{ см}^3 / \text{час}$; для прессованного картона

$$V_{\text{N}_2 \text{ диф.}} = 1430 \text{ см}^3 / \text{час};$$

где p - постоянная проницаемости,

равная $2,22 \cdot 10^{-8}$ - для резины "неопрен",

$7, 10^{-5}$ - для прессованного картона,

(для паронита данных нет),

F - поверхность диффузии в см^2 (в нашем случае 20% поверхности прокладок),

δ - толщина паронитовых прокладок в мм,

Δp — разность давлений в см Hg ,

(Р. Бэррер. "Диффузия в твердых телах", ИЛ, 1948, табл. 97).

Паронит — материал, состоящий из асбеста с наполнителем из резины, и, по-видимому, по проницаемости он ближе к резине, чем к прессованному картону.

Определим, какое содержание азота должно быть в получаемом водороде.

В первый период, после загрузки свежего электролита, когда происходит выделение азота из едкого калия и дистиллята, заполняющих электролизер, содержание азота в водороде составит, если постоянную проницаемости для паронита принять такой же, как для картона:

$$c_{N_2} = \frac{1}{V_{H_2}} \left\{ V'_{N_2 \text{ из дист.}} + V_{N_2 \text{ диф.}} + 10^{-2} \left[V_{N_2 \text{ из кон.}} + V_{N_2 \text{ из дист.}} \right] \right\} =$$
$$= \frac{1}{36 \cdot 10^6} \cdot \left\{ 256 + 1430 + 10^{-2} \left[21,3 + 18300 \right] \right\} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ объемных долей.}$$

Если постоянную проницаемости для паронита взять такой же, как для резины, то

$c_{N_2} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ объемных долей. В расчете принято, что газовыделение из свежего электролита происходит в течение первых 100 часов.

В установившемся режиме содержание азота в водороде определяется только диффузией воздуха через прокладки и растворимостью азота в поступающем дистилляте, при постоянной проницаемости прокладок как для картона

$$c_{N_2} = \frac{V'_{N_2 \text{ дист.}} + V_{N_2 \text{ диф.}}}{V_{H_2}} = \frac{256 + 1430}{36 \cdot 10^6} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ объемных долей.}$$

При постоянной проницаемости прокладок как для резины

$$c_{N_2} = \frac{256 + 0,455}{36 \cdot 10^6} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ объемных долей.}$$

Для проверки расчетных данных были проведены замеры содержания кислорода и суммы примесей в водороде, получаемом в электролизере типа ЭФ 24/12.

В схему электролизной установки (рис. 2) на водородном потоке установлены реактор с хромоникелевым катализатором для удаления кислорода и силикагелевые осушители для удаления влаги. Анализы проводились газоанализатором на сумму примесей МКЗ^{/3/} и газоанализатором АКШ^{/4/} на кислород.

Перед газоанализаторами на пути анализируемого газа установлена ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

Результаты замеров представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Кампания	Порядковый номер замера	Время с момента запуска установки в часах	Концентрация O_2 в объемных долях	Концентрация в объемных долях	$\Sigma_{ар}$
I	1	3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	
	2	9	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$	
	3	50	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	
II	1	5	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	
	2	7	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	
	3	9	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	
III	1	1,5		$3,18 \cdot 10^{-5}$	
	2	3		$1,01 \cdot 10^{-5}$	
	3	24	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$6,25 \cdot 10^{-6}$	
	4	26	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	
	5	28	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	
IV	1	5		$6,3 \cdot 10^{-6}$	
	2	7		$1,2 \cdot 10^{-5}$	
	3	13		$1,4 \cdot 10^{-5}$	
	4	15		$1,6 \cdot 10^{-5}$	
	5	17		$1,1 \cdot 10^{-5}$	
	6	20		$1,3 \cdot 10^{-5}$	
	7	22	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
V	1	3,5		$1,7 \cdot 10^{-5}$	
	2	5,5		$2,1 \cdot 10^{-5}$	
	3	21		$1,9 \cdot 10^{-5}$	
	4	23,5		$3,1 \cdot 10^{-5}$	
	5	27		$2,8 \cdot 10^{-5}$	

Электролизер в период замеров работал редкими кампаниями (один раз в месяц) продолжительностью 1-3 суток. Между кампаниями электролит электролизера находился под воздухом. Перед запуском электролизной установки все оборудование, включая электролизер, продувалось газообразным азотом.

Как известно ^{/5/}, для установок с блоком очистки низкого давления на линии электролизного водорода содержание суммы примесей в водороде на входе в ожигатель составляет $2,3 \cdot 10^{-6}$ объемных долей и в основном определяется загрязнениями в компрес-

соре. Содержание суммы примесей в электролизном водороде после блока очистки низкого давления составляют $0,4 \cdot 10^{-6}$ объемных долей. Можно показать, что подача электролизного водорода с чистотой $1 - 2 \cdot 10^{-5}$ непосредственно в цикл ожигения без очистки повысит содержание примесей на входе в ожигитель с $2,3 \cdot 10^{-6}$ примерно до $5 - 6 \cdot 10^{-6}$, что не приведет к ухудшению работоспособности установки.

Опыт эксплуатации водородных ожигателей ВО1^{6,7/} показал, что при подаче водорода на ожигитель с чистотой $2,3 \cdot 10^{-6}$ объемных долей ожигитель работает без за-
бивки теплообменников свыше 15 суток. Для ожигительных установок больших размеров (как, например, ВО2^{8/}) продолжительность кампании, по-видимому, должна быть еще больше. Для выяснения возможности работы ожигительной установки на водороде, получаемом электролизным путем без низкотемпературной очистки, мы проделали следующий опыт.

Водородно-ожигительная установка ВО1 4 раза запускалась для ожигения водорода, полученного в электролизере ЭФ 24/12, без низкотемпературной очистки (см. таблицу, кампании IV и V). Нарушений в работе ожигителя не наблюдалось.

Длительность кампании водородного ожигителя в период опыта не превышала суток. Однако при повышении содержания примесей в водороде, поступающем в ожигитель, существует возможность забивки сливного вентиля пароводорода, следовательно, перед ним надо ставить фильтры.

В ы в о д ы

1. Значительная часть примесей поступает в электролизер с дистиллятом. Желательно дегазировать дистиллят, барботируя через него водород, или организовать процесс перегонки в атмосфере водорода.
2. При сборке электролизера необходимо обращать внимание на хорошее состояние прокладок, чтобы уменьшить диффузию воздуха.
3. Содержание суммы примесей в водороде при длительности кампании около 30 часов составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ объемных долей.
4. Работа ожигительной установки ВО1 не нарушалась при подаче на ожигение электролизного водорода без низкотемпературной очистки.

Л и т е р а т у р а

1. Под редакцией профессора Н.П. Федотьева. Прикладная электрохимия. Госхимиздат, 1962 .
- Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах. ИЛ, 1948.

3. К.Н. Зиновьева. Заводская лаборатория № 1, т. 21, стр. 30 (1955).
4. Ю.В. Шарвин, В.И. Андриянов, Е.А. Шарова. Заводская лаборатория № 7, т. 21, стр. 853 (1959).
5. Ю.К. Пилюпенко. ОИЯИ. Препринт № 1082 Дубна, 1962.
6. А.Г. Зельдович, Ю.К. Пилюпенко. ПТЭ № 2, стр. 185 (1961).
7. А.Г. Зельдович, Ю.К. Пилюпенко, ПТЭ № 4, стр. 191 (1963).
8. А.Г. Зельдович, Ю.К. Пилюпенко, ПТЭ № 5, стр. 203 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел
17 марта 1966 г.

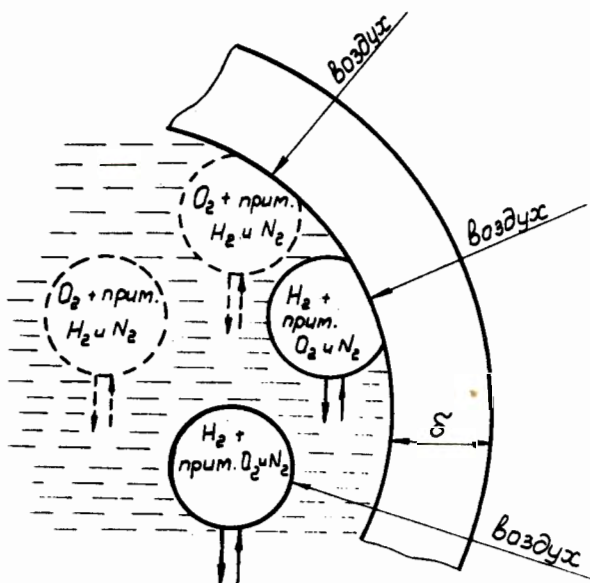


Рис. 1. Процесс диффузии воздуха через прокладки в пузырьки водорода.

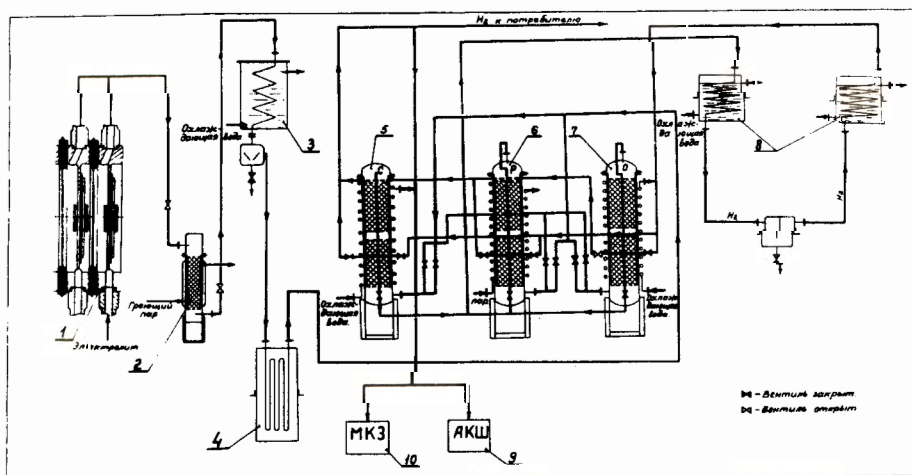


Рис. 2. Схема водородного потока: 1-ячейка электролизера, 2-контактный аппарат с хромоникелевым катализатором, 3-холодильник, 4-подогреватель, 5-осушительная колонка, 6-регенерирующая колонка, 7-охлаждающая колонка, 8-холодильник, 9-газоанализатор для определения малых концентраций кислорода в газах, 10-газоанализатор для определения малых количеств примесей азота и кислорода в водороде.