



Българска академия на науките
Институт по инженерна химия



А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен „доктор“

Горивни клетки с екологична насоченост

По научна специалност: 4.2. Химически науки
(Процеси и апарати в химична и биохимичната технология)

Стефан Мартинов Стефанов

Научни консултанти: 1. Проф. д-р Елена Разказова

2. Проф. д-тн Венко Бешков

София

2026 г.

Дисертационният труд съдържа 126 страници, 36 фигури и 10 таблици. В библиографската справка са включени 225 литературни източника. Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата не съвпада с номерацията в дисертационния труд.

Всички експериментални изследвания са извършени в Институт по инженерна химия – Българска академия на науките.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на: от часа в Институт по инженерна химия – БАН, гр. София, ул. „Академик Георги Бончев“, блок 103.

Пред научно жури в състав:

1. Проф. дбн Йолина Хубенова;
2. Проф. д-р Константин Петров;
3. Проф. д-р Драгомир Янков;
4. Проф. д-р Татяна Петова;
5. Доц. д-р Елица Чорбаджийска.

Материалите по защитата са на разположение в Канцеларията на Институт по инженерна химия – БАН.

Съдържание

Списък на използваните съкращения	4
1. Въведение и изводи от литературния обзор	5
2. Цел и задачи на дисертационния труд.....	7
3. Експериментални изследвания. Материали и методи	8
3.1. Обект на изследването	8
3.2. Използвани електрохимични методи	10
3.3. Използвани аналитични методи	10
4. Резултати и дискусия.....	11
4.1. Горивни клетки, неутрализиращи сулфидни йони	11
4.1.1. Влияние на концентрацията на горивото	11
4.1.2. Влияние на концентрацията на окислителя	16
4.1.3. Влияние на работните електроди	21
4.1.4. Влияние на йонообменната мембрана	26
4.1.5. Влияние на температурата.....	29
4.1.6. Влияние на концентрацията на фоновия електролит	32
4.2. Горивни клетки, неутрализиращи сулфитни йони.....	35
4.2.1. Горивни клетки, неутрализиращи натриев сулфит.....	35
4.2.2. Горивни клетки, неутрализиращи калциев сулфит	44
5. Изводи	47
6. Приноси	49
7. Бъдеща работа по тематиката	50

Списък на използваните съкращения

ВТ	Въглеродна тъкан
ГДЕ (GDE)	Газ-дифузионен електрод (Gas-diffusion electrode)
ГЕ	Графитен електрод
ГК (FC)	Горивна клетка (Fuel cell)
OCV	Open-circuit voltage (напрежение на отворен контур)
ФЕ	Фарадеева ефективност

1. Въведение и изводи от литературния обзор

Увеличаващото се население на планетата неминуемо води до натиск върху всички индустрии за увеличаване на продукцията им, генерирайки все повече отпадни продукти и замърсени с опасни вещества индустриални води, атмосфера и почва.

Серните съединения (сероводород, серен диоксид и сулфити) са един от основните замърсители на околната среда, водещи до редица екологични проблеми, включително и киселинни дъждове. Източниците им са разнородни – както природни (вулкани и минерални извори), така и антропогенни (градски канализационни системи, индустриални отпадни води, газоулавящи и пречистващи системи). Използваните в момента индустриални методи са ефективни, но капиталовите и експлоатационни разходи при тях са значителни, както и отпечатъкът им върху околната среда. Разработени са редица щадящи околната среда методи, но високата им цена ги прави неконкурентоспособни в сравнение с широко използваните адсорбционни, абсорбционни и окислителни методи.

Нитратите са друг антропогенен замърсител с негативно влияние върху околната среда, класическите методи за почистване на който са също относително скъпи, енергоемки и неподходящи за огромните обеми, генерирани от земеделието.

Горивните клетки (ГК) са технологични устройства, превръщащи химичната енергия на дадено гориво директно в електрическа. Повечето от тях са оптимизирани да работят само с един тип гориво (най-често водород), но самата технология, с известни модификации, би могла да се използва за

неутрализиране на различни по тип химични замърсители. По този начин може да се комбинира постигането на екологична цел (неутрализиране на замърсени потоци) с енергийна цел (генериране на електроенергия). Потоци, замърсени със серни съединения (сулфидни или сулфитни йони, подлежащи на окисление), и такива, замърсени с нитратни йони (подлежащи на редукция), са подходящи кандидати за едновременно очистване в горивни клетки. Горивните клетки дават възможност за пълното утилизиране на наличната енергия в комбинация с постигане на поставените от модерното общество цели – енергиен и въглероден неутралитет и минимизиране на генерираните отпадъци.

2. Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на настоящия дисертационен труд е експерименталното изследване и оценяване на влиянието на различни параметри върху работата на горивна клетка за очистване на води, замърсени със серни съединения.

За постигане на целта са поставени следните задачи:

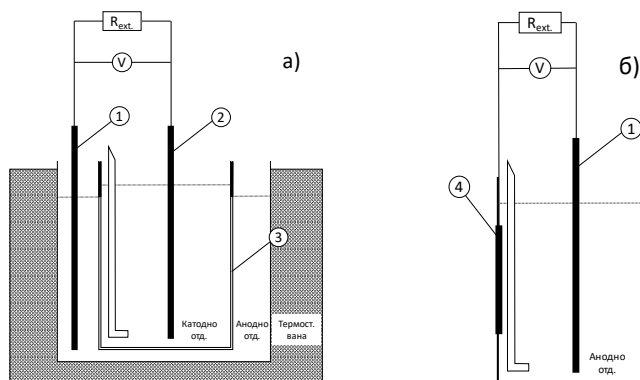
1. Изследване и оценяване на влиянието на концентрацията на сулфидни йони върху ефективността (степен на обезвреждане и добив на енергия) на сулфидна горивна клетка;
2. Изследване и оценяване на влиянието на концентрацията на католита (води, замърсени с нитрати) върху ефективността (добив на енергия и степен на обезвреждане на изследваните замърсители (сулфидни и нитратни йони)) на сулфидна ГК;
3. Изследване и оценяване на влиянието на работните електроди (състав, конструкция, геометрични характеристики) върху ефективността на сулфидна ГК;
4. Изследване и оценяване на влиянието на използваната йонообменна мембрана върху ефективността на сулфидна ГК;
5. Изследване и оценяване на влиянието на работната температура и концентрацията на фоновия електролит върху ефективността на сулфидна горивна клетка;
6. Изследване и оценяване на работните параметри (използвана йонообменна мембрана, концентрация на сулфитни (гориво) и сулфатни (фонов електролит) йони и pH) върху ефективността (степен на обезвреждане, добив на енергия, вътрешно съпротивление) на сулфитна ГК.

3. Експериментални изследвания. Материали и методи

3.1. Обект на изследването

Обектът на настоящия дисертационен труд е изследване на влиянието на различни параметри върху работата на горивна клетка за окисление на серни съединения и редукция на нитратни йони (използвани като гориво (анолит) и окислител (католит)).

Изследвани са две различни конструкции на горивни клетки, схематично представени на Фиг. 1. а) и Фиг. 1. б). Те се различават по използвания електролит – йонообменна мембрана и газ-дифузионен електрод (ГДЕ, Gas diffusion electrode, GDE).



Фиг. 1. Използвани горивни клетки и компонентите им:

- а) Тип „1“ (мембранна горивна клетка);
- б) Тип „2“ (ГК с газ-дифузионен електрод);
- 1 – анод; 2 – катод; 3 – йонообменна мембрана;
- 4 – газ-дифузионен електрод (катод).

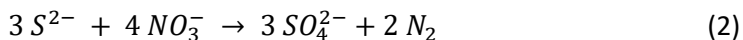
Изследвани са четири йонообменни мембрани на утвърдени производители – CelGard® 3501 (неселективна), Fumapem® FFA-3-PK-75 (OH^- form) (анион-обменна), Neosepta® AFN (анион-обменна) и Nafion® N117 (катион-обменна).

В зависимост от използваните йонообменна мембрана, анолит и католит, реакциите, протичащи в горивната клетка, се различават, като нетните окислително-редукционни реакции са следните:

За горивна клетка сулфидни йони – морска вода:



За горивна клетка сулфидни йони – нитратни йони:

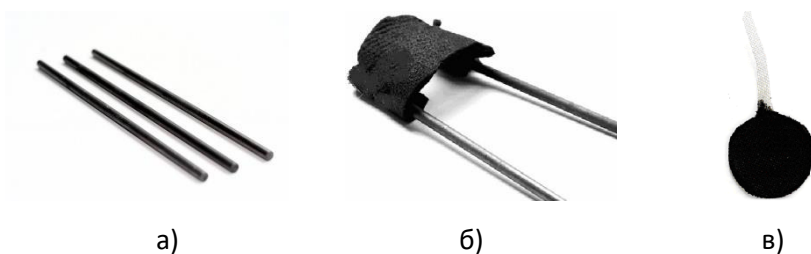


За горивна клетка сулфитни йони – морска вода:



Важно е да се отбележи, че окислението на сулфидни до сулфатни йони протича на два етапа ($S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ и $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$) изцяло елиминирайки образуването на елементна сяра и пасивирането на анода – един от сериозните електрохимични проблеми при работа със серни съединения.

Изследваните електроди са представени на Фиг. 2.



Фиг. 2. Изследвани електроди:

- а) станд. цилиндрични графитни електроди (ГЕ, $S = 3000 \text{ мм}^2$);
- б) пирол. и активирана въглеродна тъкан (ВТ, $S = 5000 \text{ мм}^2$);
- в) газ-дифузионен електрод (ГДЕ, $S = 1000 \text{ мм}^2$).

3.2. Използвани електрохимични методи

3.2.1. Волт-амперни характеристики чрез вариране на съпротивлението на успоредно свързан консуматор

3.2.2. Изчисляване на Фарадеева ефективност

3.3. Използвани аналитични методи

3.3.1. Количествено определяне на сулфидни йони

3.3.2. Количествено определяне на нитратни йони

3.3.3. Качествено определяне на серни съединения

4. Резултати и дискусия

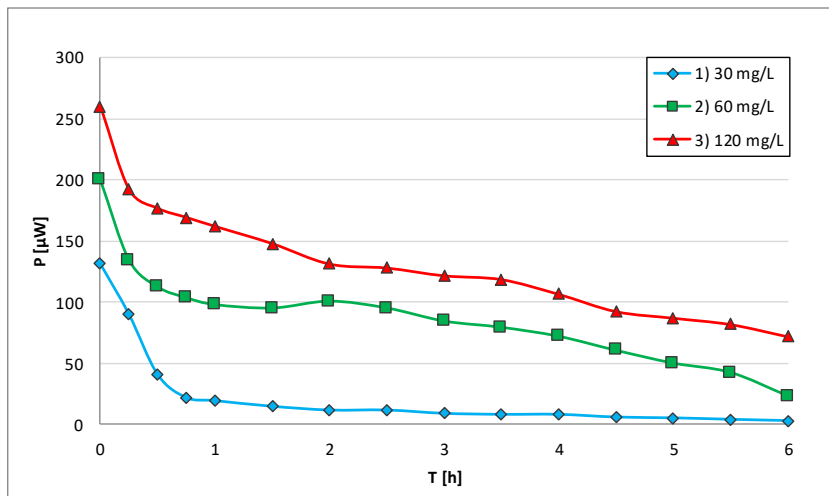
4.1. Горивни клетки, неутрализиращи сулфидни йони

4.1.1. Влияние на концентрацията на горивото

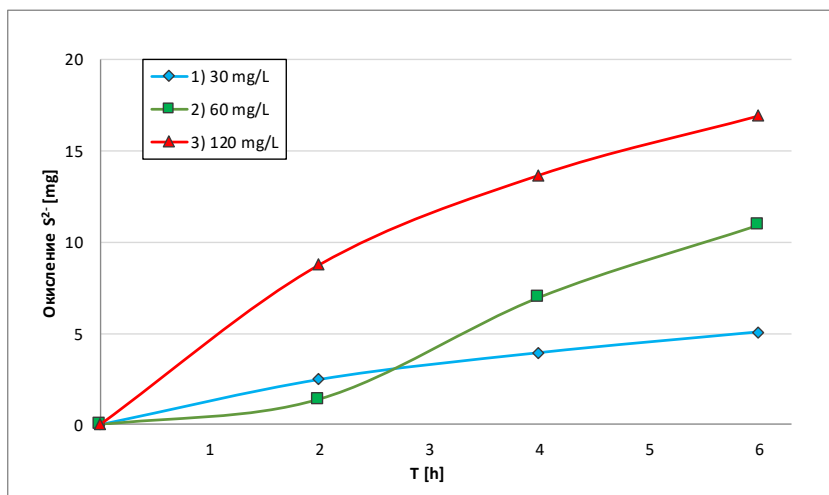
Параметърът, оказващ най-голямо влияние върху електрическите показатели на една горивна клетка, е използваното „гориво“ – както енергийният му капацитет, така и концентрацията му (особено при работа с водни разтвори). От енергийна гледна точка, колкото по-висока е концентрацията на горивото (сероводорода), толкова повече електричество би се генерирало от горивната клетка. На практика обаче редица фактори лимитират генерираната енергия – контактната повърхност на мембраната и електродите с работните разтвори, проводимостта на разтворите, контактните точки между електродите и тоководите и редица други. Негативното влияние на тези фактори може да се ограничи по различни начини: чрез конструктивни промени в горивната клетка (по-голяма площ на мембраната); чрез използването на друг тип електроди (с голяма специфична повърхност, например на базата на активен въглен); чрез добавяне на допълнителен (фонов) електролит (например NaCl) и други. Част от тези възможности са изследвани, а получените резултати са представени в отделни точки по-долу.

Влиянието на началната концентрация на сулфидни йони в анодния разтвор върху работата на горивна клетка с газ-дифузионен електрод ($S = 10 \text{ cm}^2$) е оценено при три различни концентрации – [30, 60 и 120] $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ в присъствието на 16.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (фонов електролит) и 5 графитни пръчки, използвани за анод.

Генерираната в хода на работа мощност е представена на Фиг. 3, а количеството окислени сулфидни йони – на Фиг. 4.



Фиг. 3. Влияние на $C_{S^{2-}}$ върху мощността на ГК при $R_{ext} = 50 \Omega$.



Фиг. 4. Влияние на $C_{S^{2-}}$ върху окислението на сулфидни йони.

Резултатите, показани на Фиг. 3., ясно демонстрират, че генерираната от горивната клетка мощност зависи от концентрацията на сулфидните йони. Наблюдава се нелинейна зависимост между мощността и концентрацията на анолита, при която увеличението на концентрацията не води до пропорционално нарастване на генерираната мощност (*diminishing returns*). Обяснение на това явление е действието на лимитиращ фактор, който би могъл да има различен произход:

- Лимитиране на преноса на електрони – би могло да се дължи на недостатъчна повърхност на работния аноден електрод. Решение би било използването на порьозни електроди, което значително би увеличило площта и контактната повърхност;
- Лимитиране на преноса на йони – би могло да се дължи на недостатъчна йонна проводимост или недостатъчна площ на газ-дифузионния електрод. Потенциални решения биха били: използване на подобрен ГДЕ или промяна в конструкцията на ГК, позволяваща използването на ГДЕ с по-голяма площ;
- Лимитиране на количеството генерирани йони – би могло да се дължи на недостатъчно активния католит. Потенциално решение би било използването на технически кислород вместо атмосферен въздух (докато при мембранна горивна клетка – замяната на използвания католит с друг, по-активен такъв). В тон с екологичната насоченост на изследването като алтернативен католит в мембранна горивна клетка би могъл да се използва разтвор, наситен с нитрати – отпаден продукт от използваните в земеделието изкуствени торове.

Кривите за окислението на сулфидни йони, изобразени на Фиг. 4., показват, че количеството трансформирани йони корелира добре със снетите електрически показатели, а именно – отново се наблюдава намаляващ ефект при двукратно увеличаване на началната концентрация, индикиращ действието на лимитиращ фактор. В рамките на 6 часов експеримент горивната клетка успешно неутрализира 5 mg (64 % от наличните), 11 mg (58 % от наличните) и 17 mg (46 % от наличните) при начални концентрации от съответно $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ и $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ сулфидни йони.

За експериментите е изчислена и Фарадеевата ефективност (ФЕ), като резултатите са представени в Таблица 1.

Таблица 1. ФЕ на горивната клетка за различни крайни продукти.

Брой пренесени e^-	Съответстващ продукт	Фарадеева ефективност		
		$30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
n = 6	SO_3^{2-}	11.99%	13.75%	11.07%
n = 8	SO_4^{2-}	8.99%	10.32%	8.30%

На база данните от таблицата и проведените качествен и количествен анализи, установили присъствие на сулфити и сулфати и липса на полисулфиди, елементна сяра и тиосулфати уверено може да се заяви, че крайните продукти на реакциите са сулфити и сулфати. Текущата конфигурация на горивната клетка успешно неутрализира [5 – 17] mg сулфидни йони за 6 часа работа, утилизирайки 8 – 14 % от трансформираните сулфидни йони под формата на електричен ток. Понижената ФЕ се дължи на реакции, протичащи в обема на анодното отделение, а не върху анода.

На тази база могат да се направят следните изводи:

- При текущата конфигурация на горивната клетка (ГК с обем на работния разтвор от $V = 300 \text{ mL}$ и ГДЕ с площ $S = 10 \text{ cm}^2$) най-перспективна е работата с начална концентрация на сулфидни йони от $C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, като при нея се постигат:
 - Най-висока Фарадеева ефективност (13.75 % и 10.32 % съответно за реакциите $S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ и $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$);
 - неутрализиране на 11 mg (58 % от наличните) S^{2-} йони;
- при повишаване на началната концентрация над $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ се наблюдава намаляващ ефект (diminishing returns) върху: генерираните електрическа мощност и напрежение, Фарадеевата ефективност, както и върху количеството окислени S^{2-} йони.

Резултатите от експериментите позволяват съставянето на хипотези относно лимитиращите фактори за по-ефективно окисление и по-висок енергиен добив. Съставените хипотези са разгледани детайлно в следващите части на текущия труд.

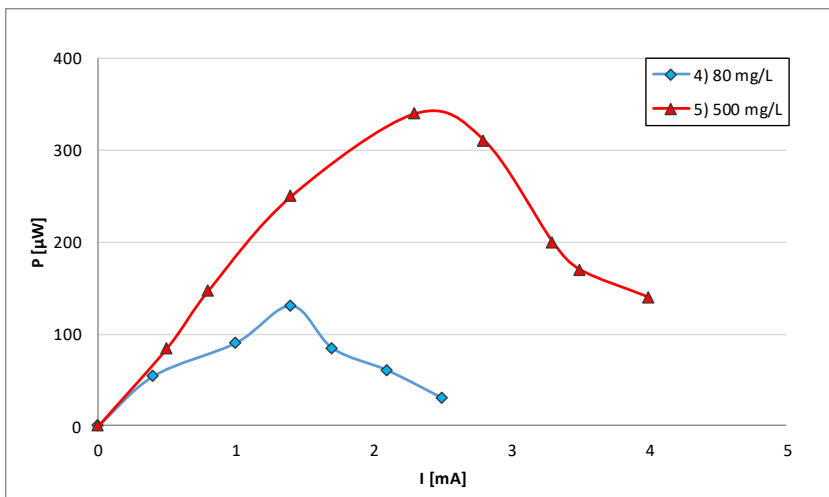
4.1.2. Влияние на концентрацията на окислителя

Използваният окислител има съществена роля в работата на горивната клетка – той отнема електрони от горивото на анода и осигурява нужните противойони за протичане на окислението на използвания за анолит сулфиден разтвор.

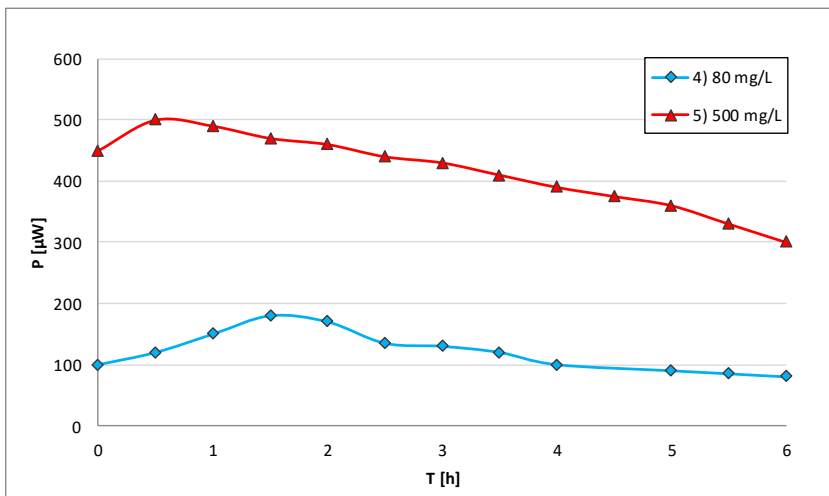
В тон с екологичната насоченост на дис. труд е изследвана възможността за използване на моделни водни разтвори с присъстващи нитратни йони (NO_3^-) като окислител – подобни замърсени води са реален екологичен проблем, генерирани в огромни обеми поради прекомерното използване на изкуствени торове в земеделието. Избраният католит: i) осигурява активни йони, които не разрушават мембраната; и ii) осигурява достатъчно количество йони, за да не бъде лимитирана работата на горивната клетка от катодната реакция. Без значение на типа йонообмен стехиометричното съотношение между сулфидните и нитратните йони за протичане на пълно окисление / редукция е 3 : 4 (ур. (2)).

Проведени са експерименти в мембранна горивна клетка с мембрана CelGard®, 3 графитни електрода за анод и 1 графитен електрод за катод. Сулфидната концентрация е фиксирана на $C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, докато концентрации на нитратни йони – $C_{NO_3^-} = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (стех. нужните) и $C_{NO_3^-} = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (в голям излишък) с цел оценяване на лимитиращи ефекти вследствие на: недостатъчна мобилност на йоните, недостатъчна пропускливост на мембраната, недостатъчно активно масопренасяне. Като фонов електролит и в двете отделения е използван NaCl ($16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

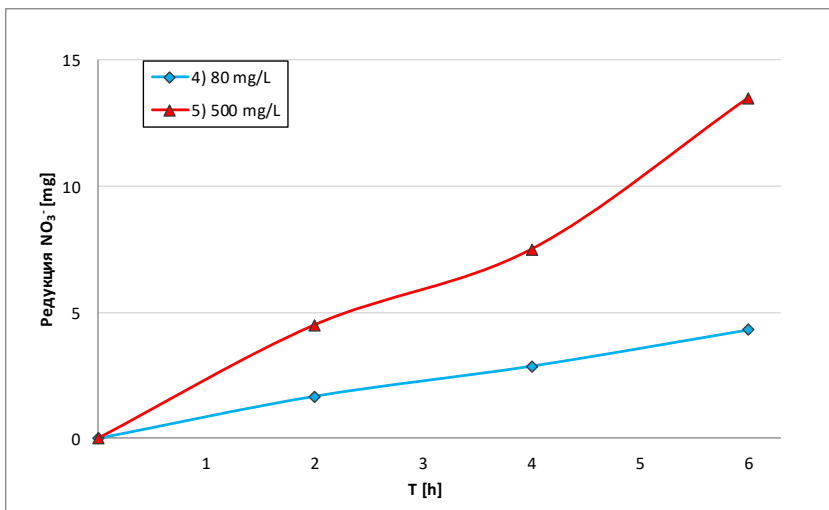
Електрическите показатели са представени на Фиг. 5. и Фиг. 6, а тези за неутрализация на замърсителите – на Фиг. 7. и Фиг. 8.



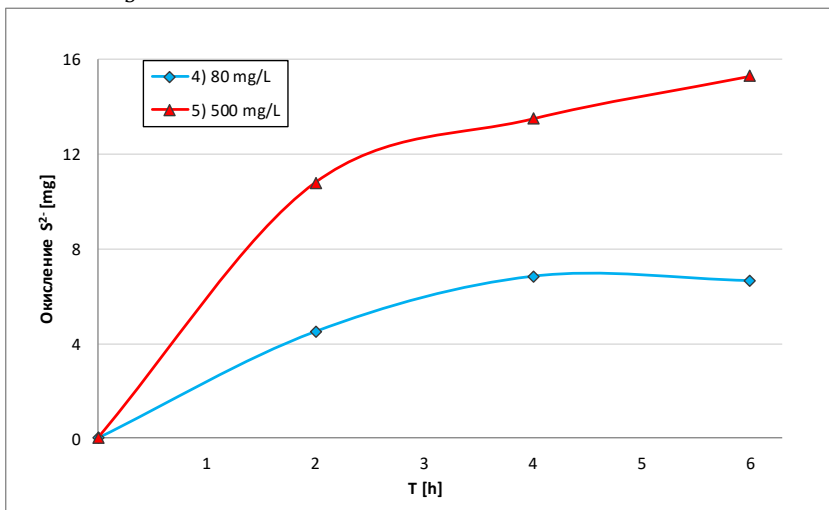
Фиг. 5. Генерирана електрическа мощност като функция от тока при вариране на R_{ext} ($C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, мембрана CelGard®).



Фиг. 6. Влияние на $C_{NO_3^-}$ върху мощността на ГК при $R_{ext} = 50 \Omega$ ($C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, мембрана CelGard®).



Фиг. 7 . Влияние на $C_{\text{NO}_3^-}$ върху редукцията на нитратни йони ($C_{\text{S}^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, мембрана CelGard®, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).



Фиг. 8. Влияние на $C_{\text{NO}_3^-}$ върху окислението на сулфидни йони ($C_{\text{S}^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, мембрана CelGard®, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).

Електрическите параметри на горивната клетка ясно показват, че при използване на стехиометрично нужното количество нитрати генерираната мощност е значително по-ниска в сравнение с тази при използване на завишеното количество. Този ефект се дължи на факта, че не всички генерирани в катодното отделение хидроксидни йони преминават през мембраната, тъй като те се генерират в целия обем на отделението, докато мембраната заема само част от площта на стената, разделяща двете отделения. Негативният ефект е силно намален при работа с повишена концентрация на нитрати поради излишъка на генерираните в катодното отделение йони. Положително влияние върху ел. показатели оказва и пониженото вътрешно съпротивление на системата вследствие на по-голямото количество йони в катодното отделение ($R_{\text{int}} = 145 \, \Omega$ за $C_{\text{NO}_3^-} = 80 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ в сравнение с $R_{\text{int}} = 229 \, \Omega$ за $C_{\text{NO}_3^-} = 500 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

В съответствие с по-високата мощност, неутрализирането и на двата замърсителя тече с [2 – 3] пъти по-висока скорост при по-високата концентрация на нитратни йони – от 6.66 mg сулфидни йони (37% от наличните), окислени за 6 часа при $C_{\text{NO}_3^-} = 80 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, до 15.30 mg (85% от наличните) при $C_{\text{NO}_3^-} = 500 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; докато редукцията на нитратните йони за съответните експерименти се е повишила от 4.32 mg до 13.50 mg (съответно 18 % и 9 %).

Фарадеевата ефективност, от друга страна, показва нещо различно – горивната клетка е по-ефективна при пониженото количество нитрати: за катодната реакция ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) тя спада от 49.81 % до 29.70 %; докато за анодната ($\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) – от 20.30 % до 16.91 % (за съответно $C_{\text{NO}_3^-} = 80 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ и $C_{\text{NO}_3^-} = 500 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

На тази база могат да се направят следните изводи:

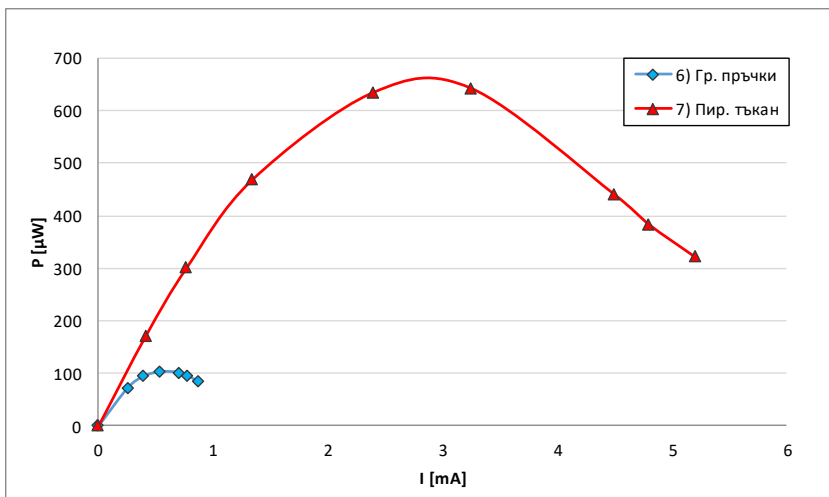
- Повишеното количество на нитратни йони повишава съществено (3 – 4 пъти) генерираната електрическа мощност;
- Подобрените ел. показатели при по-високи концентрации на изследвания католит се дължат и на пониженото вътрешно съпротивление на системата ($R_{int} = 145 \, \Omega$ спрямо $R_{int} = 229 \, \Omega$);
- Неутрализирането и на двата замърсителя протича с по-висока скорост при повишена концентрация на нитрати в хода на 6 часов експеримент (15.30 mg спрямо 6.66 mg окислени S^{2-} и 13.50 mg спрямо 4.32 mg редуцирани NO_3^- йони);
- Фарадеевата ефективност, от друга страна, се понижава с повишаване на нитратите и за двете реакции (20.30 % спрямо 16.91 % за анодната и 49.81 % спрямо 29.70 % за катодната);
- Поради ниската мобилност на генерираните в катодното отделение йони и ограниченото им преминаване през използваната йонообменна мембрана, работата със стехиометрично нужното количество нитрати за пълното окисление на изследваното количество сулфидни йони (3 : 4) води до понижени електрически показатели. Този ефект може да се ограничи чрез използване на по-голямо (в излишък) количество на нитратни йони (католит).

4.1.3. Влияние на работните електроди

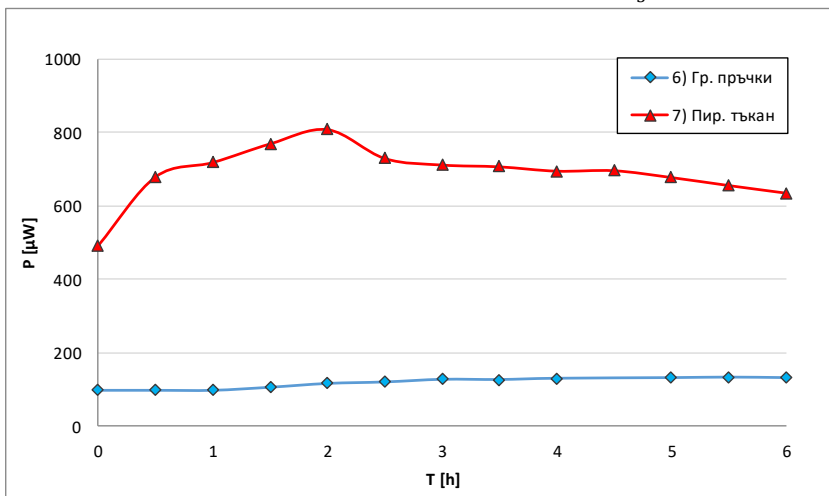
Друг важен компонент на горивната клетка са използваните електроди. Високата ефективност на класическите мембранни ГК се дължи в голяма степен на електродите – на вложените в тях катализатори и специалната порьозна структура на самите електроди, осигуряваща максимална контактна повърхност за протичане на съответните реакции. Поради изключително силното корозионно действие на сулфидните йони нито един тип класически метални електроди не са подходящи за работа с агресивното вещество. Евтина и ефективна алтернатива се явяват графитът и въглеродните материали – с високата си електрическа проводимост, механична стабилност и химична инертност те са подходящи кандидати за изработка на електроди за целите на горивна клетка за окисление на сулфидни йони.

В рамките на дисертационния труд за електроди са използвани стандартизирани цилиндрични графитни пръчки. С цел подобряване на работата на ГК е изследвана възможността за използване на пиролизирана и активирана (по патентована в ИИХ-БАН технология) въглеродна тъкан като аноден електрод. За целта са проведени експерименти в мембранна горивна клетка с мембрана CelGard®, фиксирани концентрации на анолит и католит (съответно $C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ и $C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) и $16.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl. Работата на модифицирания анод е сравнена с тази на 5 графитни пръчки, като геометричната площ на двата анода е съизмерима.

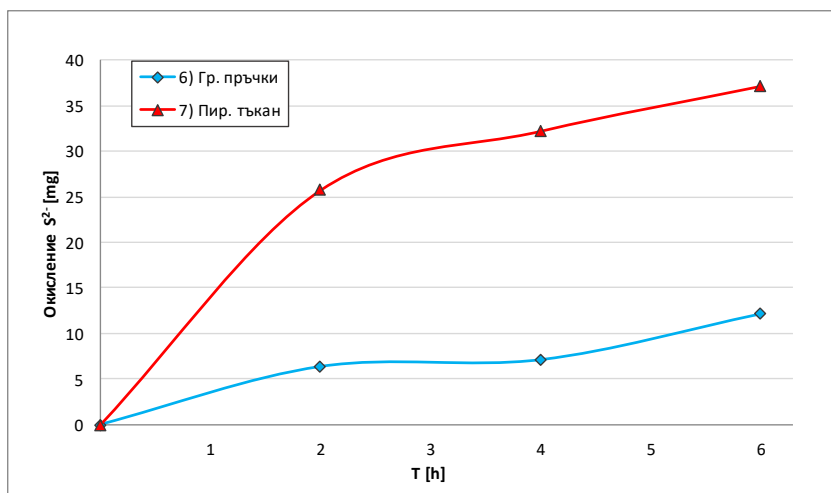
Резултатите за електрическите показатели са представени на Фиг. 9. и Фиг. 10., а тези за окислението на сулфидни и редукцията на нитратни йони – на Фиг. 11. и Фиг. 12.



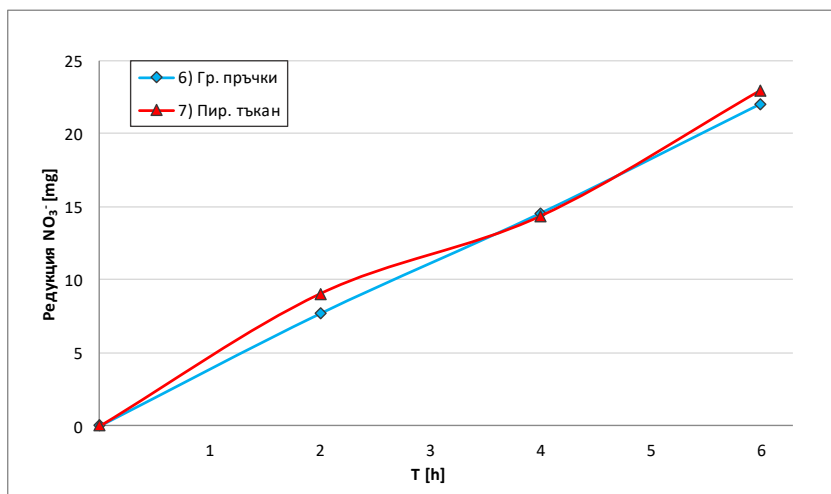
Фиг. 9. Генерирана електрическа мощност като функция от тока при вариране на R_{ext} ($C_{S^{2-}} = 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



Фиг. 10. Влияние на използваните анодни електроди върху P [μW] на ГК ($C_{S^{2-}} = 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).



Фиг. 11. Влияние на използваните анодни електроди върху окисл. на S^{2-} йони ($C_{S^{2-}} = 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).



Фиг. 12. Влияние на използваните анодни електроди върху ред. на NO_3^- йони ($C_{S^{2-}} = 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{NO_3^-} = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).

Графиките на максималната генерирана мощност по време на проведената волт-амперна характеристика (Фиг. 9.) и сметата по време на работата под товар мощност (Фиг. 10.) недвусмислено показват превъзходството на пиролизираната и активирана въглеродна тъкан пред стандартните графитни електроди.

Анодът от тъкан значително понижава вътрешното съпротивление ($R_{\text{int}} = 76 \text{ } \Omega$ спрямо $R_{\text{int}} = 183 \text{ } \Omega$), допълнително подобрявайки ел. показания чрез намаляване на загубите.

Фарадеева ефективност също се повишава съществено при използването на модифицираните електроди – докато при ГЕ тя е съответно 3.53 % и 2.64 % за реакциите $S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ и $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, при пиролизираната тъкан ФЕ достига съответно 18.20 % и 13.65 % (подобрене на ефективността над 5 пъти). Тази съществена разлика се дължи както на увеличената контактна повърхност вследствие на порьозността на електрода, така и на способността му да адсорбира сулфидни йони в порите си, позволявайки от една страна реакциите да протичат директно върху електрода, а не в свободния обем на разтвора, докато от друга – локално повишава концентрацията на сулфидните йони върху самия анод.

Ефектът на адсорбция на сулфидни йони върху повърхността на тъканта може да се види както в постепенното повишаване на мощността през първите два часа (Фиг. 10.), така и в рязкото намаляване на наличните в разтвора сулфидни йони на втория час (Фиг. 11.), след което концентрацията намалява с относително постоянна скорост и за двата експеримента. В рамките на 6 часов експеримент 12.22 mg (31 % от наличните) сулфидни йони се окисляват при работа с графитни електроди, докато при работа с въглеродна тъкан това количество е 37.21 mg (87 %). От друга

страна, разликата в неутрализирането на нитрати е незначителна – 22.03 mg (35 %) за ГЕ спрямо 22.95 mg (37 %) за ВТ. Получените резултати показват, че анодният електрод няма влияние върху редуцията на нитратните йони в катодното отделение (Фиг. 12.). Въпреки това, подобрените електрически показатели водят до висока Фарадеева ефективност що се отнася до катодната реакция $NO_3^{2-} \rightarrow N_2$ – от 1.71 % за ГЕ тя се повишава до 12.94 % за ВТ.

На тази база могат да се направят следните изводи:

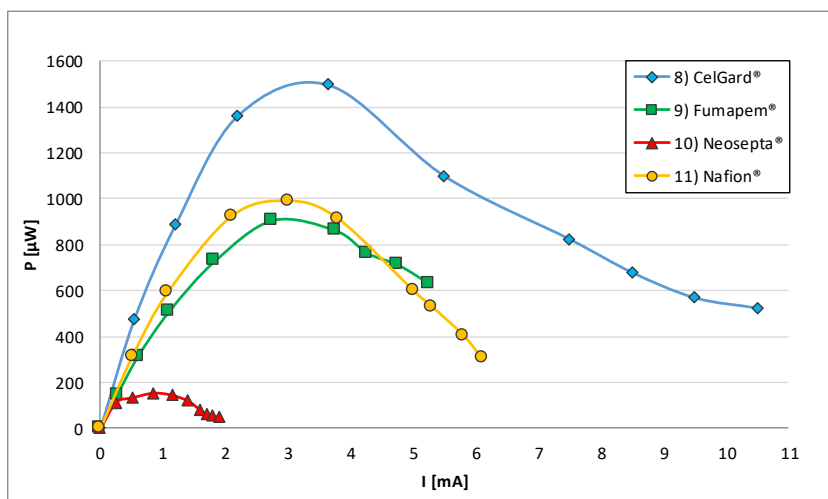
- Спрямо графитни електроди със сходна геометрична повърхност, модифицираният аноден електрод (пиролизирана и активирана въглеродна тъкан) съществено подобрява почти всички изследвани параметри на сулфидната горивна клетка:
 - Генерираната ел. мощност се повишава 4 – 5 пъти;
 - Фарадеевата ефективност се повишава над 5 пъти за анодната и над 7 пъти за катодната реакция;
 - Електричното съпротивление намалява над 2 пъти;
 - Количеството окислени сулфиди се увеличава 3 пъти;
 - Единствено количеството редуцирани нитратни йони не се влияе от модифицирания анод;
- Въглеродната тъкан, поради високата си ел. проводимост и специфична повърхност, добра механична стабилност и химична инертност, е изключително подходяща база за изработване на електроди при работа с агресивни йони (S^{2-});
- Материалът позволява да бъде приготвен по нужния размер както преди пиролизиране, така и след това, правейки го подходящ за преход от лабораторна към пилотна инсталация;

4.1.4. Влияние на йонообменната мембрана

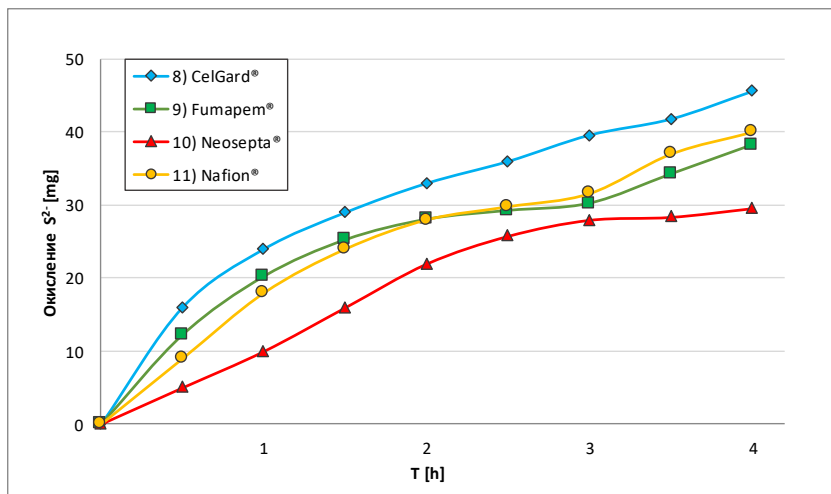
Използваната йонообменна мембрана играе ключова роля при работата на мембранните горивни клетки, осигурявайки ефективния йонообмен между анодното и катодното отделение.

Всички изследвани мембрани са достъпни търговски продукти, което значително улеснява бъдещото мащабиране на ГК и гарантира постоянство в качествата им. Основната разлика при тях е типът им – липсата на функционални групи в мембраната CelGard® я отнася към неселективните мембрани, Fumapem® и Neosepta® са анион-обменни, докато Nafion® е катион-обменна.

Експериментите са проведени в мембранна ГК при следните условия: $S_{\text{мембр.}} = 10 \text{ cm}^2$, $C_{S^{2-}} = 240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (като фонов електролит и католит), ВТ като анод и 1 ГЕ като катод.



Фиг. 13. Генерирана електрическа мощност като функция от тока при вариране на R_{ext} ($C_{S^{2-}} = 240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



Фиг. 14. Влияние на използваната мембрана върху окислението на сулфидни йони ($C_{S^{2-}} = 240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$).

Фиг. 14. ясно илюстрира отличните възможности на горивната клетка да неутрализира сулфидни йони при работа с всяка от четирите изследвани мембрани, окислявайки $[30 - 45] \text{ mg } S^{2-}$ йони $[(62 - 95) \%$ от наличните), като най-висок резултат показва мембраната CelGard® – 45.60 mg (95 %), мембраните Fumapem® и Nafion® показват сходни възможности за третиране на изследвания замърсител, докато най-с се представя Neosepta®.

Аналогични са резултатите и от проведените волт-амперни характеристики (Фиг. 13.), но тук разликите са значително по-ясно изразени. Мембраната Neosepta® работи извън pH диапазона си ($\text{pH} < 7$, докато моделните разтвори имат $\text{pH} > 10$), поради което и съпротивлението на системата при нея е 240Ω , докато при останалите то е $[90 - 110] \Omega$. Горивната клетка с мембрана CelGard® показва най-висока пикова мощност, но ниската ѝ

механична издръжливост и опасността от разкъсване я прави неподходяща за третиране на замърсени индустриални потоци, характерни с чести колебания в налягането на входящия поток. Мембраните Fumapem® и Nafion® показват сходни резултати както от електрохимична, така и от гледна точка на ефективността им при окисление на сулфидни йони, като и двете са с много по-висока механична устойчивост. Фактът, че те са анион- и катион-проводящи, позволява изборът между двете да се базира на необходимостта от пренос на аниони или катиони.

На тази база могат да се направят следните изводи:

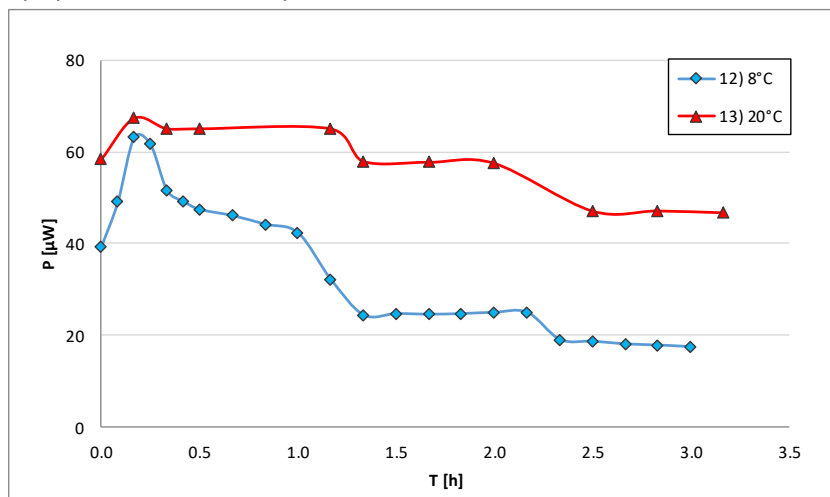
- От екологична гледна точка окислението на замърсителя протича със съизмерима скорост при всички мембрани;
- От гледна точка на електрическите показатели мембраната CelGard® показва най-добри резултати, но ниската ѝ механична стабилност я прави неподходяща за горивна клетка, утилизираща замърсени със S^{2-} индустриални води;
- Мембраните Fumapem® и Nafion® показват сходни електрични и химични резултати, както и висока механична издръжливост, правейки ги подходящи за работа в мембранна горивна клетка за окисление на сулфидни йони, като изборът между двете би могъл да се базира единствено на необходимостта от пренос на аниони или катиони;
- При работа с алкализирани моделни сулфидни разтвори мембраната Neosepta® е неподходяща за използване в сулфидна горивна клетка. Нужни са допълнителни изследвания за ефективността на мембраната при кисели или слабокисели разтвори (каквито са реалните природни замърсени със сероводород води).

4.1.5. Влияние на температурата

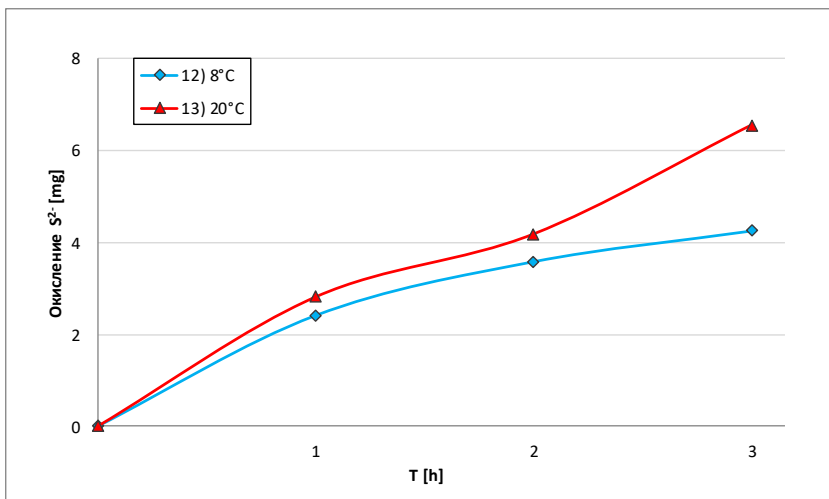
Температурата на провеждане на химични и електрохимични реакции има съществена роля в скоростта на протичането на тези реакции. В тон с екологичната насоченост на дисертационния труд са избрани две работни температури, близки до тези, срещани в реалните природни и антропогенни отпадни води, замърсени със сулфидни йони: 8 °C и 20 °C (темperaturите на съответно сулфид-съдържащата вода в Черно море и на отпадните води от кожарската промишленост, както и на градските канални води).

Експериментите са проведени в мембранна ГК при следните условия: мембрана CelGard®, $C_{S^{2-}} = 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (като фонов електролит и католит), 5 GE като анод и 3 GE като катод.

Резултатите за генерираната мощност и окислението на сулфидните йони са представени съответно на Фиг. 15. и Фиг. 16.



Фиг. 15. Влияние на T [°C] върху мощността на ГК при $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$.



Фиг. 16. Влияние на температурата върху окислението на сулфидни йони в ГК при $R_{\text{ext}} = 50 \, \Omega$ ($C_{S^{2-}} = 120 \, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Проведените експерименти ясно показват, че повишената температура води до около 20 % увеличаване на количеството окислени сулфидни йони (6.55 mg (63 % от наличните) спрямо 4.25 mg (41 %)). Разликата в генерираната електроенергия, от друга страна, е доста по-ясно изразена – [50 – 200] % повишение. Този ефект се дължи както на по-голямото количество окислени йони, така и на по-добрата им подвижност при повишената температура (ускорен трансфер на йони през мембраната, както и по-добра конвекция в непосредствена близост до електрода).

Фарадеевата ефективност не се влияе съществено от температурата – 8.26 % при 8 °C спрямо 7.72 % при 20 °C за реакцията $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$.

На тази база могат да се направят следните изводи:

- Повишената температура ускорява окислението на замърсителя и повишава генерираната електроенергия:
 - Увеличение на генерираната мощност с [50 – 200] %;
 - Интензифициране на окислението с 20 %;
- Фарадеевата ефективност зависи слабо от температурата на работа в изследвания диапазон, като ГК е по-ефективна при по-ниската изследвана температура (8.26 % спрямо 7.72 %).

Резултатите позволяват изграждането на хипотеза, че предложеният метод за неутрализиране на замърсени със сулфидни йони води би бил още по-интензивен, а генерираната електроенергия би се повишила допълнително при работа със сероводород-съдържащи води от минерални извори, чиито температури често надвишават [60 – 100] °C.

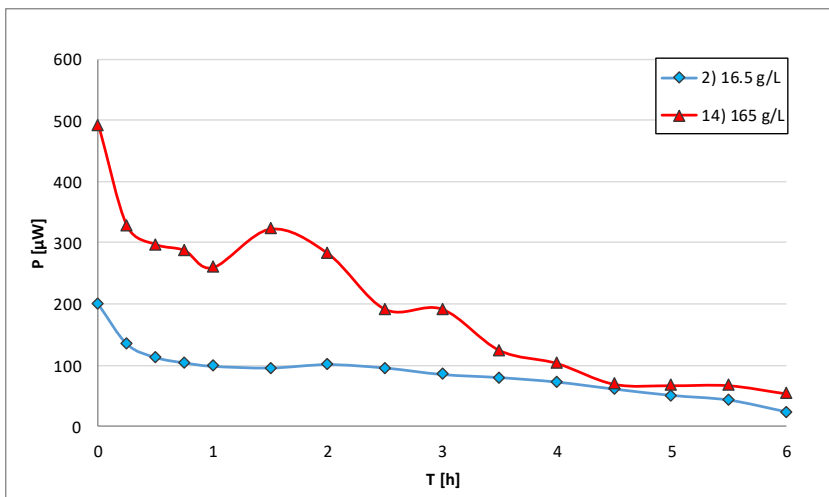
4.1.6. Влияние на концентрацията на фоновия електролит

Електрическата проводимост на използваните разтвори оказва съществено влияние върху работата на горивните клетки – почти цялото електрическо съпротивление на системата (R_{int}) се дължи именно на проводимостта на работните разтвори. Тази проводимост се определя от наличните в разтвора йони и зависи както от типа, така и от концентрацията им.

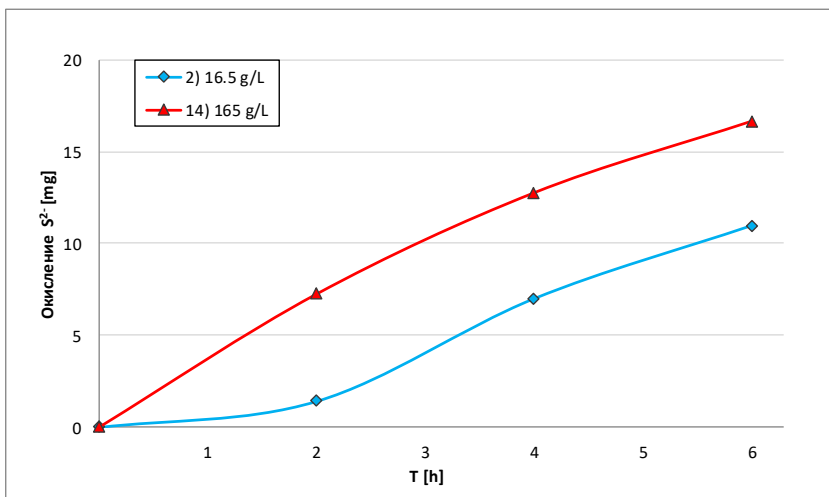
Тъй като всеки източник на замърсени води има различен състав на дисоциирани вещества, за приготвяне на моделните разтвори е избран натриев хлорид (NaCl) – той е инертен към третираните вещества и протичащите реакции; леснодостъпен и евтин; нетоксичен; преобладаващата сол в Световния океан и в сладководните води; също така Na^+ и Cl^- йони са често срещани в канални и индустриални отпадни води, както и в термални извори. Изследваните концентрации са $16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ и $165 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ – средната соленост за Черно море; докато високата концентрация симулира проводимостта на съпътстващите йони, често срещани в силно замърсени индустриални потоци (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.), но неприсъстващи в моделните разтвори.

Експериментите са проведени в горивна клетка с ГДЕ при следните условия: $C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ и $165 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (фонов електролит), 5 ГЕ като анод и ГДЕ като катод.

Резултатите за генерираната мощност и окислението на сулфидните йони са представени съответно на Фиг. 17. и Фиг. 18.



Фиг. 17. Влияние на фоновия електролит върху мощността на ГК при $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$ ($C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ГДЕ).



Фиг. 18. Влияние на фоновия електролит върху окислението на сулфидни йони в ГК при $R_{\text{ext}} = 50 \Omega$ ($C_{S^{2-}} = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ГДЕ).

Фиг. 17 ясно демонстрира повишената мощност, генерирана при работа с повишената концентрация на фонов електролит, дължаща се на пониженото вътрешно съпротивление на ГК, т.е. намаляване на електрическите загуби. Това, от своя страна, благоприятства протичането на електрохимичните реакции, вследствие на което и окислението на сулфидни йони протича по-бързо при експеримента с повишена соленост (Фиг. 18.) – за 6 часа са изчерпани 16.64 mg сулфидни йони (73 % от наличните) спрямо 10.90 mg (58 %) при експеримента с понижена соленост.

От гледна точка на Фарадеевата ефективност резултатите са практически идентични – [13.75 и 13.20] % за реакцията $S^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ и [10.32 и 9.90] % за реакцията $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ съответно за експериментите с понижена и повишена концентрация на NaCl.

На тази база могат да се направят следните изводи:

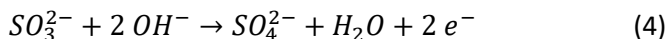
- Увеличението на количеството разтворени в анолита соли подобрява проводимостта на разтвора, понижавайки съпротивлението на цялата система, като по този начин се ограничават електрическите загуби;
- Десетократното увеличение на фоновия електролит води до трикратно увеличение на генерираната от ГК мощност и повишава количеството окислени сулфидни йони с ок. 15 %;
- Изследваната ГК с ГДЕ показва практически идентична Фарадеева ефективност при двете изследвани концентрации;
- Резултатите показват, че повишаването на присъстващите в разтвора йони има положителен ефект върху работата на ГК, което позволява директното използване на силно замърсени индустриални потоци без предварителна обработка.

4.2. Горивни клетки, неутрализиращи сулфитни йони

4.2.1. Горивни клетки, неутрализиращи натриев сулфит

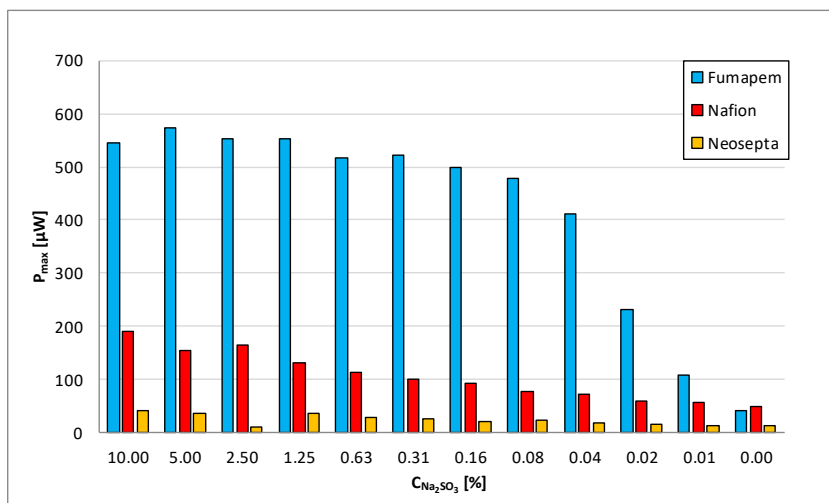
В световен мащаб най-големият източник на замърсени със сулфитни (SO_3^{2-}) и сулфатни (SO_4^{2-}) йони води са системите за десулфуризацията на димни газове, използващи натриев или калциев хидроксид или калциев карбонат. Методите и апаратите, в които се изпълняват тези процеси, са идентични, като единствената разлика между тях е в използвания абсорбент (водни разтвори на NaOH, $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$). Типично за този тип методи е рецикулацията на абсорбента, тоест постепенното натрупване на междинни (сулфити) и крайни (сулфати) продукти.

За конкретните изследвани методи за улавяне на SO_2 е характерно натрупване на сулфити в абсорбента, поради което се налага допълнителна окислителна стъпка (уравнение (3)), често изпълнявана в отделен апарат. Именно разработването на алтернативен на тази допълнителна окислителна стъпка метод е фокусът на текущата част от дисертационния труд. Тъй като това е окислително-редукционен процес, той е подходящ кандидат за изпълнение в мембранна горивна клетка. Целевата анодна реакция се изразява с уравнението:



Експерименталните условия за всички проведени експерименти за окисление на сулфитни йони са идентични – мембранна горивна клетка ($S_{\text{мембр.}} = 10 \text{ cm}$), $16.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (католит), по 3 графитни електрода като анод и катод.

Като първа стъпка е изследвано влиянието на концентрацията на „горивото“ – натриев сулфит, получен при абсорбция на серен диоксид с натриев хидроксид. От инженерна гледна точка, в началото процеса концентрацията на сулфит е 0 %, като в хода на работа тя постепенно се повишава. Експеримента без натриев сулфит ($C_{Na_2SO_3} = 0 \%$) е проведен единствено с фоновия електролит (Na_2SO_4). За доближаване до реалните условия, където присъстват сулфитни и сулфатни йони, разтворите са приготвени с фиксирана концентрация на сулфати ($C_{Na_2SO_4} = 15 \%$). Тези сулфати не участват в електрохимичните реакции, но играят ролята на фонов електролит. Максималната генерирана мощност за всеки експеримент, получена при проведените волт-амперни характеристики за трите изследвани мембрани при различни начални концентрация на сулфитни йони, е показана на Фиг. 19.



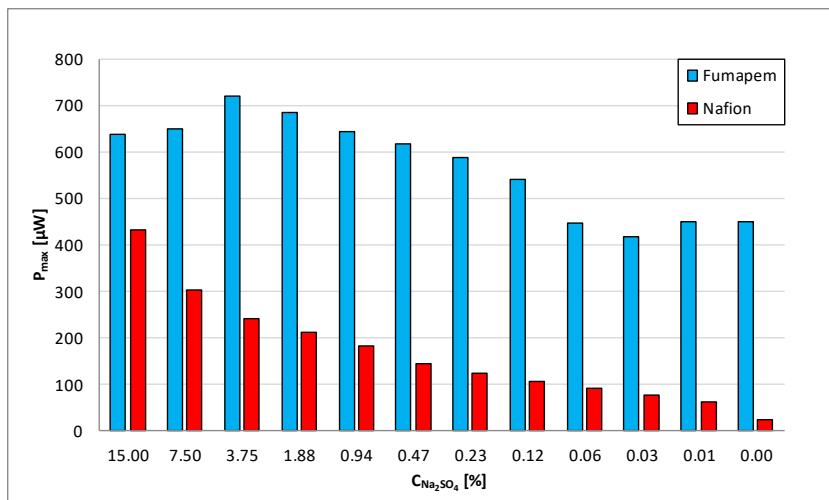
Фиг. 19. Влияние на $C_{Na_2SO_3}$ върху мощността на ГК при фикс. концентрация на фонов електролит ($C_{Na_2SO_4} = 15 \%$).

Резултатите ясно показват превъзходството на мембраната Fumapem® (3 пъти по-висока пикова мощност спрямо Nafion® и над 10 пъти спрямо Neosepta®), определяйки я като безспорен фаворит в целия диапазон на изследваните концентрации. Съществената разлика между мембраните Fumapem® и Nafion® се дължи на типа им – Fumapem® е анион-обменна, докато Nafion® е катион-обменна. В хода на основната реакция (уравнение (4)) хидроксидните аниони се изчерпват, следователно мембраната, позволяваща преход на този тип йони от катодното към анодното отделение, значително подпомага протичането на реакцията.

Получените резултати също така показват, че мембраната Neosepta® е неподходяща за използване в горивна клетка за третиране на замърсени със сулфитни йони води поради работа извън pH диапазона на мембраната.

Генерираната електрическа мощност спада с относително постоянно темпо ($\Delta P_{\max} \approx 15\%$) в целия диапазон на изследваните концентрации с изключение на най-ниските концентрации за мембр. Fumapem®, където този спад е много по-ясно изразен.

Протичащата в ГК основна реакция, от химична гледна точка, представлява трансформация на натриев сулфит до сулфат. При изследвания периодичен режим на работа това означава, че концентрацията на сулфатни йони се променя от нула (в началото) до максималната си стойност. За изследване на възможността на ГК за включване в различни моменти от абсорбционния процес е проведен втори набор от експерименти, като концентрацията на сулфитните йони е поддържана постоянна ($C_{Na_2SO_3} = 2.5\%$), докато тази на сулфатни йони е варирана в диапазона $C_{Na_2SO_4} = [0 - 15]\%$. Резултатите за са представени на Фиг. 20.



Фиг. 20. Влияние на $C_{Na_2SO_4}$ (фонов ел.) върху мощността на ГК при фиксирана концентрация на Na_2SO_3 (2.5 %).

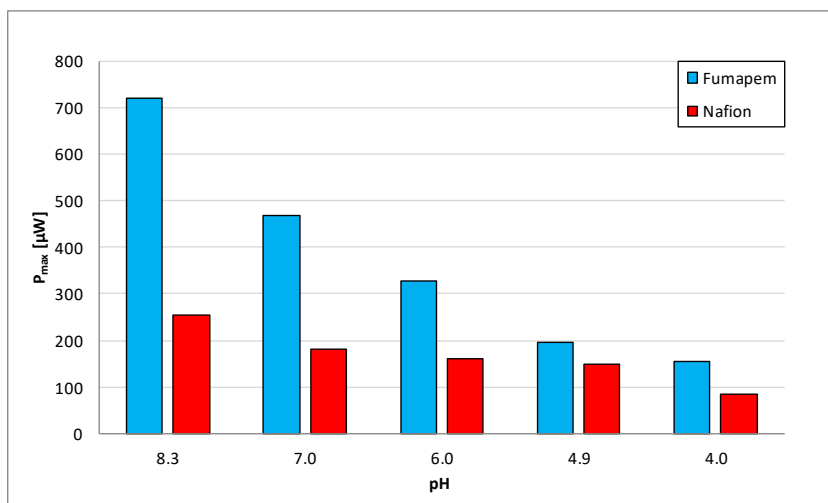
Фиг. 20. показва, че концентрацията на фонов електролит не оказва съществено влияние върху работата на горивната клетка, използваща мембрана Fumapem®, докато при работа с мембраната Nafion® максималната мощност, спада драстично при понижени концентрации / липса на фонов електролит.

От получените за вътрешното съпротивление на системата данни може да се направи извода, че промените в електрическата проводимост (респективно електрическите загуби) при работа с мембраната Fumapem® зависят почти изцяло от концентрацията на сулфитните йони, докато тези при работа с мембраната Nafion® – от концентрацията на сулфатните йони. Ефектът се дължи на различните функционални групи, вложени в двете мембрани: четвъртични амониеви групи за Fumapem® и сулфонова киселина / сулфонат за Nafion®.

Причината алкални и алкалоземни хидроксиди и карбонати да се използват за индустриално улавяне на серен диоксид е, че в разтвор сулфитните йони, хидросулфитните йони и серният диоксид са в динамично равновесие ($SO_3^{2-} \leftrightarrow HSO_3^- \leftrightarrow SO_2$), силно зависещо от рН на разтвора:

- при $pH > 7$ преобладаващият йон е сулфитният (SO_3^{2-});
- при $4 < pH < 7$ основната форма е хидросулфит (HSO_3^-);
- при $pH < 4$ основната форма е серен диоксид (SO_2 ↑).

За оценяване на възможностите за включване на сулфитната горивна клетка към различни абсорбционни системи, както и в различни етапи на абсорбционния процес, са проведени експерименти с корекция на рН (добавяне на HCl) и най-добрите условия от предходните експерименти ($C_{Na_2SO_3} = 2.5\%$ и $C_{Na_2SO_4} = 3.75\%$), като резултатите са представени на Фиг. 21.



Фиг. 21. Влияние на рН върху мощността на ГК при фиксирани концентрации на $C_{Na_2SO_3} = 2.5\%$ и $C_{Na_2SO_4} = 3.75\%$.

Фигурата показва спад в пиковата мощност и при двете мембрани, въпреки, че както горивото, така и фоновият електролит, остават постоянни в хода на електрохимичния анализ. Вътрешното съпротивление също остава практически непроменено, варирайки в тясна граница ([37 – 40] Ω). Наблюдаваното понижение в мощността се дължи на:

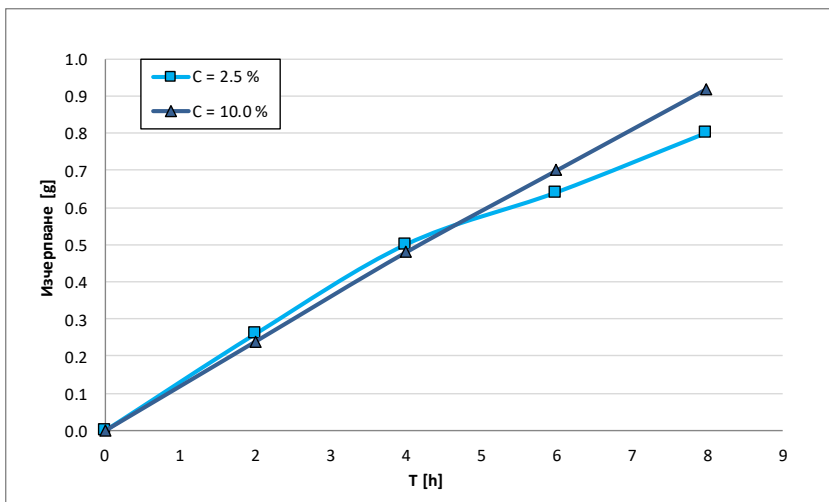
- Изтегляне на равновесието от SO_3^{2-} към HSO_3^- ;
- Интензифициране на десорбцията на SO_2 при $pH < 5$;
- По-ясно изразеното намаляване при ГК с мембрана Futarem® е вследствие на излизане от работния диапазон на мембраната ($pH > 7$).

Въпреки отрицателния ефект на понижаване на pH върху генерираната от горивната клетка мощност, получената информация би била от ключово значение при едно бъдещо развитие на технологията – данните могат да се използват за математично моделиране, фокусирано върху възможностите за включване на горивна клетка за едновременно окисление на сулфитни йони и генериране на електроенергия в различни етапи от технологичния процес, т.е. различни етапи от насищането на абсорбента.

За получаване на пълната информация относно възможностите на сулфитната горивна клетка трябва да се обърне внимание и на другият важен аспект от работата ѝ – екологичният, а именно определяне на количеството сулфитни йони, които горивната клетка е способна да трансформира.

За тези експерименти са избрани две концентрации на изследвания замърсител, определени като най-перспективни от индустриална гледна точка – $C_{Na_2SO_3} = 2.5 \%$ и $C_{Na_2SO_3} = 10.0 \%$. Експериментите са проведени без контрол на рН (рН = 8.3) и с концентрация на фонов електролит от $C_{Na_2SO_4} = 3.75 \%$.

Резултатите, показани на Фиг. 22., ясно демонстрират, че горивната клетка работи еднакво ефективно и при двете изследвани концентрации, като ефективността ѝ започва да спада едва след четвъртия час при по-ниската изследвана концентрация. И в двата случая горивната клетка успешно трансформира ~ 0.24 g сулфитни йони на всеки 2 часа, което показва, че това е максималният капацитет на превръщане на текущата конфигурация на горивната клетка. В рамките на 8 часов експеримент се окисляват 0.80 g (21.2 % от наличните) сулфитни до сулфатни йони при начална концентрация $C_{Na_2SO_3} = 2.5 \%$ и 0.92 g (5.6 % от наличните) при начална концентрация $C_{Na_2SO_3} = 10.0 \%$.



Фиг. 22. Влияние на $C_{Na_2SO_3}$ върху окислението на замърсителя при $C_{Na_2SO_4} = 3.75\%$, мембана Fumapem®, pH = 8.3.

Екстраполация (и последваща валидация) на получените данни би дала възможност за определяне на времепрестоя и / или нужната входяща концентрация за пълното неутрализиране на изследвания замърсител, като подобна работа е залегнала в плана за бъдещото развитие на тематиката.

На тази база могат да се направят следните изводи:

- Мембраната Neosepta® е неподходяща за изследваното приложение поради работа извън работния ѝ рН диапазон;
- Изчерпването на хидроксидни йони в хода на основната реакция дава на мембраната Fumapem® (анион-обменна) съществено преимущество пред Nafion® (катион-обменна) – генерираната от ГК мощност при работа с Fumapem® е 3 пъти по-висока спрямо тази с Nafion® в целия изследван диапазон;
- При работа с мембраната Fumapem® вътрешното съпротивление зависи почти изцяло от концентрацията на сулфитните йони (горивото), докато при работа с Nafion® – от концентрацията на сулфатните йони (фоновия електролит);
- Понижаването на рН на анолита се отразява негативно върху генерираната мощност, като този ефект е по-ясно изразен при Fumapem® (работа извън препоръчителния рН диапазон);
- Максимален електрически добив се постига при работа с Fumapem® и анолит с $C_{Na_2SO_3} = 2.5 \%$ и $C_{Na_2SO_4} = 3.75 \%$;
- Текущата конфигурация на горивната клетка успешно окислява ~ 0.24 g сулфитни йони на всеки 2 часа или 0.80 g (21.2 % от наличните) в хода на 8 часов експеримент с мембрана Fumapem® при $C_{Na_2SO_3} = 2.5 \%$ и $C_{Na_2SO_4} = 3.75 \%$.

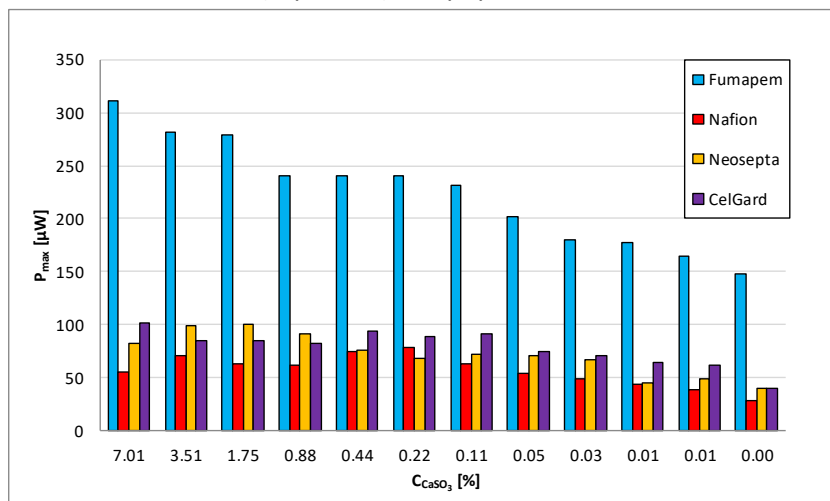
Получените резултати доказват потенциала на изследваната конфигурация на мембранна горивна клетка успешно да неутрализира замърсени с натриев сулфит и сулфат води в широк концентрационен диапазон, както и позволяват изграждането на хипотези относно възможности за интензифициране на протичащите електрохимични реакции.

4.2.2. Горивни клетки, неутрализиращи калциев сулфит

В световен мащаб [85 – 95] % от индустриалното улавяне и неутрализиране на антропогенно генерирания серен диоксид се изпълнява чрез абсорбция с NaOH , Ca(OH)_2 или CaCO_3 , като калциевите методи заемат [70 – 90] % от тях, което прави потенциалните им подобрения особено перспективни.

Съществената разлика (и най-сериозна пречка) между работата с натриев и калциев сулфит/сулфат е в разтворимостта им – натриевите са силно разтворими, докато калциевите – слабо, т.е. при калциевите се работи със суспензия, оказваща значително механично напрежение върху мембраната и изискваща постоянно разбъркване за предотвратяване на утаяването.

Експерименталните условия са аналогични с тези за NaSO_3 , като конц. на CaSO_3 (горивото) е варирана в диапазона [0 – 7] %.



Фиг. 23. Влияние на концентрацията на CaSO_3 върху мощността на горивната клетка при фиксирана $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 15$ %.

При всички изследвани мембрани въртешното съпротивление на горивната клетка не се изменя съществено при вариране на концентрацията на калциевия сулфит. Изключение прави мембраната Neosepta®, но изменението при нея се дължи по-скоро на работа извън работния рН диапазон. Поради ниската разтворимост на калциевия сулфит, наличните в разтвора йони са малка част от общото количество и не оказват съществено влияние върху проводимостта на анолита.

При този замърсител, подобно на резултатите за Na_2SO_3 , горивната клетка с мембрана Fumapem® показва най-високи електрически добиви, превъзхождайки останалите мембрани [2 – 3] пъти. Поради сходството на калциевия и натриевия сулфит (еднаквият реагиращ йон – SO_3^{2-}) причината тази мембрана да се представя най-добре е нейната способност да транспортира хидроксидни йони, т.е. подпомага реакцията по уравнение (4).

Въпреки понижените електрически показатели, демонстрирани при работа с калциев сулфит, горивната клетка успешно генерира електроенергия от моделни разтвори на индустриални води, замърсени с калциев сулфит. Тези води са сериозен екологичен проблем, генериран в огромни обеми в световен мащаб. Дори и малка част от тази вторична окислителна стъпка да се изпълнява в горивни клетки, това би генерирало огромни количества въглерод-неутрална електроенергия без промяна в крайния търговски продукт (гипс). Генерираното електричество лесно би могло да се интегрира обратно в производството, повишавайки енергийната му ефективност, като едновременно с това би се намалил и натискът върху околната среда, заменяйки химичното окисление с електрохимично такова.

На тази база могат да се направят следните изводи:

- Ниската разтворимост на CaSO_3 налага работа със суспензия, водеща до допълнителни механични натоварвания върху мембраната; разтворимостта на CaSO_3 се повишава с понижаване на рН, поради което реалните замърсени води биха съдържали до 10 пъти повече разтворени йони, което:
1) би увеличило съществено генерираната електроенергия (енергиен аспект); 2) би ускорило трансформацията на сулфитните йони до сулфатни (екологичен аспект);
- Драматично понижаване на експлоатационните разходи – съществен позитив на горивните клетки пред окислителните методи, използвани в момента за окислителната стъпка $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, е, че горивните клетки не изразходват ресурси в хода на работата си, а напротив – генерират електроенергия, което им позволява висока ефективност и възвращаемост на инвестицията в дългосрочен план.

За решаване на тези проблеми е нужна още много работа, но текущото изследване доказва приложимостта на технологията и може да се използва като отправна точка за бъдещо развитие на тематиката за приложението на мембранните горивни клетки за почистване на замърсени с калциев сулфит индустриални отпадни води с едновременно генериране на електроенергия, успешно комбинирайки екологичен и енергиен аспект за устойчиво развитие на индустриалните технологии.

5. Изводи

Въз основа на проведените експерименти и получените резултати могат да се направят следните изводи:

1. Горивните клетки успешно могат да се използват за едновременно очистване на замърсени със серни (и други) съединения отпадни води и генериране на електроенергия;
2. В изследваният концентрационен диапазон на води, замърсени със сулфидни йони ($[30 - 120] \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) горивната клетка с газ-дифузионен електрод има най-висока Фарадеева ефективност при работа с начална концентрация от $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
3. Успешно са третирани два замърсени потока (със сулфидни и нитратни йони), като чрез комбинацията им, освен едновременно неутрализиране на замърсителите, се постига повишаване на производителността на горивната клетка поради използването на по-активен католит. Излишъкът от нитратни йони над стехиометрично нужните повишава генерираната мощност $[3 - 4]$ пъти и ускорява третирането на замърсителите $[2 - 3]$ пъти, но понижава ефективността по ток поради протичане на нежелани странични реакции;
4. Изследваният анод, изработен от пиролизирана и активирана въглеродна тъкан, превъзхожда значително стандартните графитни електроди – силно развитата специфична повърхност на тъканта драстично увеличава работната площ на анода, значително подобрявайки всички изследвани параметри;
5. От четирите изследвани йонообменни мембрани Fumapem® и Nafion® предлагат най-добра комбинация от електрохимични

свойства и механична издръжливост, като изборът между тях може да бъде базиран на използвания католит;

6. В изследваните температурен и концентрационен диапазони на съпътстващи (инертни за протичащите реакции) соли Фарадеевата ефективност не се променя, но повишените стойности водят до увеличение на окислените сулфидни йони и до съществено повишение в генерираната мощност;
7. Изследваната мембранна горивна клетка е използвана успешно за генериране на електроенергия и обезвреждане на моделни разтвори на замърсени със сулфити (Na_2SO_3 и CaSO_3) отпадни води от инсталации за очистване на димни газове в широк концентрационен диапазон на замърсителите; разгледани са и са оценени включването на горивната клетка в различни етапи на технологичния процес, както и използването на различни йонообменни мембрани и работа при различни стойности на pH. Мембраната Fumapem® показва най-добри резултати, като най-високите са постигнати при работа с 2.50 % Na_2SO_3 и 3.75 % Na_2SO_4 в рамките на 8 часова работа без контрол на pH (pH = 8.3).

6. Приноси

Научни приноси:

1. Доказано е, че технологията на горивните клетки успешно може да се приложи за третиране на замърсени със серни съединения потоци, едновременно неутрализирайки екологична опасност и генерирайки въглерод-неутрална електроенергия.
2. Установени са редица лимитиращи фактори, техните ефекти и са предложени подходи за намаляване на въздействията им.
3. Демонстрирано е, че изследваната горивна клетка успешно неутрализира два замърсени потока (сулфидни и нитратни), като комбинацията им подобрява съществено всички работни характеристики на горивната клетка.

Научно-приложни приноси:

1. Изследван е модифициран анод, значително подобряващ работата на ГК спрямо стандартни графитни електроди.
2. Изследвани и доказани са възможностите на мембраните CelGard®, Fumapem® и Nafion® да работят успешно с горивна клетка, използваща серни съединения като анолит.
3. Изследвана е и е оценена възможността за включване на ГК за неутрализиране на сулфитни йони от моделни абсорбционни разтвори, симулиращи различни етапи на очистването на димни газове, като са определени подходящи условия на работа за постигане на максимални енергийни добиви, както и количествата замърсители, неутрализирани при тези условия.

7. Бъдеща работа по тематиката

Получените в хода на разработката на текущия дисертационен труд резултати биха могли да бъдат използвани за бъдещото развитие на технология на мембранните горивни клетки с екологична насоченост – чрез конструиране на подобрени горивни клетки за неутрализиране на води, замърсени както със серни съединения и / или нитратни йони, така и с други природни или промишлени замърсители. Меките условия на тези горивни клетки позволяват работа и с електрогенни микроорганизми в микробиални горивни клетки. Изследваните високоефективни електроди от пиролизирана и активирана въглеродна тъкан дават възможност за инкорпориране на катализатори, допълнително повишавайки ефективността им, като те могат да служат и като носител за имобилизиране на микроорганизми.

В условията на енергийни и екологични кризи приложението на горивните клетки за решаване на екологични проблеми би могло да бъде безценен инструмент за бъдещото устойчиво развитие на човешките общества и постигането на въглероден неутралитет.

**Списък на научните публикации в пълен текст по
дисертацията:**

1. Stefanov, S., Panaiotova, P, Beshkov, V., „**Influence of Temperature and Initial Concentration on the Oxidation Rate of Sulfide from Sea Water in Fuel Cell.**“, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 5, 2014, pp. 455-458. **SJR:0.205; Q 3.**

Забелязани цитати: 1 брой.

2. Razkazova-Velkova, E., Martinov, M., Stefanov, S., Beschkov, V., “**Fuel Cells for Environmental Purposes. Part I. Sulfide and Nitrate Driven Fuel Cell.**”, *Proceedings of the Georgian NAS, Chemical Series*, 42, 3, 2016, pp. 258-261.

3. Beschkov, V., Razkazova-Velkova, E., Martinov, M., Stefanov, S., “**Electricity Production from Marine Water by Sulfide-Driven Fuel Cell.**” *Applied Sciences*, 8, 2018, pp. 1-20. **SJR: 0.379, JCR-IF: 1.689; Q 1.**

Забелязани цитати: 20 броя в научни статии;

4 броя в дисертационни трудове;

1 брой в магистърска теза.

**Списък на изнесени доклади и постерни съобщения по
дисертацията:**

1. S. Stefanov, P. Panajotova, I. Georgieva, V. Beschkov, **“Influence of temperature and salinity on the specific chemical reactions in a sulfide driven fuel cell”**, *8th National Conference on Chemistry – Chemistry for sustainable development*, 2014, Sofia, Bulgaria;
2. С. Стефанов, Е. Разказова-Велкова, М. Мартинов, В. Бешков, **“Сравнителен анализ на йонообменни мембрани, използвани в сулфидна горивна клетка”**, *IV^{та} Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти - 15 - 17 Април 2015*, София, България;
3. Martinov, M., Razkazova-Velkova, E., Stefanov, S., **“Sulfide-Nitrate Fuel Cell for Environmental Purposes: A Novel Carbon Paddling Electrodes”**, *27th International Conference “Ecology and Safety”*, 2018, Elenite, Bulgaria.
4. S. Stefanov, E. Razkazova-Velkova, Ts. Parvanova-Mancheva, L. Ljutzkanov, V. Beschkov, **“Sulfide and Nitrate Fuel Cells for Wastewater Remediation”**, *The 4th Sustainable Process Integration Laboratory Scientific Conference (SPIL)*, 2020, Brno, Czech Republic.