

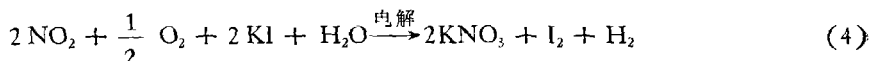
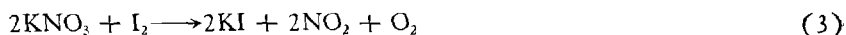
# 分解水制氢的硝酸钾-碘混合循环初探

廖 晓 垣

(武汉大学应用技术研究所)

## 摘 要

本文提出了一个分解水制氢的新混合循环——硝酸钾-碘混合循环



首先对该循环进行了热力学分析。(3)式的热分解反应的标准吉氏自由能变化随温度的上升而减小。 $\Delta G^\circ=0$ 时的温度约为 943K, 1273K 时的  $\Delta G^\circ$  约为  $-120\text{kJ/mol-H}_2$ , 故作为热化学循环制氢的高温吸热反应是合适的;(4)式所示的电解反应, 其标准理论分解电压为 0.54 V. 实验结果表明, 热分解反应在 1073K 时的转化率达 85%, 接近平衡转化率。电解反应的过电压较低。在实验条件下, 测得分解电压加过电压在 50, 100, 200 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下分别为 0.61, 0.66 和 0.71 V.

作为新的二次能源, 氢能具有许多优点<sup>[1,2]</sup>, 诸如氢来自于水的分解, 不受资源的限制; 氢的燃烧不产生烟尘, 硫化物和二氧化碳, 不污染环境, 是一种“清洁燃料”; 氢的输送和贮存损失比电力的损失要小; 通过氢氧燃料电池和电解水, 氢的化学能与电能容易进行相互转换; 作为燃料, 其热值大; 氢是一种重要的化工原料, 用途很广, 故可与国民经济的其他部门紧密地结合起来。所以对氢能体系的研究近十年来十分活跃<sup>[3-6]</sup>.

氢能体系包括氢的制造、氢的贮存、氢的利用和氢能经济等许多方面, 其核心问题在于高效率地分解水制氢。由高温热源出发, 经蒸气透平发电再电解水制氢的方法, 由于热功转换受到卡诺效率的限制, 总的能量转换效率低。若将高温热能直接转换成氢的化学能, 则理论效率可以大大提高。但由于水分解的焓变较大, 熵变较小, 故当水蒸气、氢和氧皆为 1 气压时, 水的直接热分解(一步热分解)



的理论分解温度为 4,310K<sup>[7]</sup>. 这是十分苛刻的条件。1966 年, Funk 教授等提出用几个化学反应构成一个循环可以使水的分解温度降低的理论<sup>[8]</sup> 为热化学循环制氢提供了热力学依据。介绍这些理论的中文资料见文献 [9].

根据 Funk 的理论, De Beni 等人提出了世界上第一个分解水制氢的热化学循环 Mark-1<sup>[10]</sup>, 其后, 各国学者又相继提出了不少热化学循环和包含有电解反应的混合循环 (hybrid cycle). 但象 Mark-1 等许多循环, 或因有的反应速率小, 或因有的反应平衡产率低, 或因物

质分离不易等原因,不具有进一步研究的价值。目前继续进行研究的只有为数不多的几个循环<sup>[11-14]</sup>。其中,Ispra 研究所的 Mark-13 被认为是最有希望的循环之一。该循环是一个包含有电解反应为:



的混合循环<sup>[11]</sup>。不言而喻,混合循环中的电解反应,其分解电压必须低于水的分解电压,而且越低越好。

本文着眼于碘电极的标准平衡电位低于(2)式中溴电极的标准平衡电位,在研究了  $\text{NaI-NaHCO}_3$  系电解和  $\text{NH}_4\text{I}$  电解<sup>[15-17]</sup> 的基础上提出了以电解  $\text{HI}$  为特点的硝酸钾-碘混合循环。

## 一、循环的构成

硝酸钾-碘混合循环由以下两式构成



(4) 式又可分为:

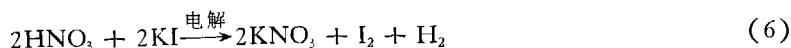
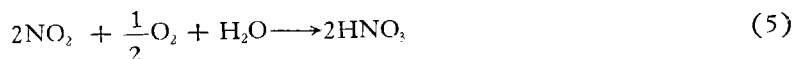


图 1 是该循环的流程示意图之一。硝酸钾与碘在反应器中逆流接触,吸收  $Q$  的高温热而

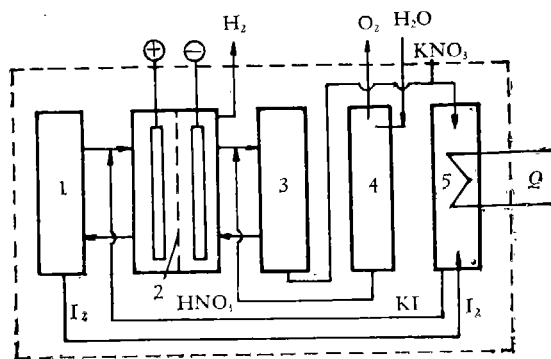


图 1 硝酸钾-碘混合循环流程示意图

(1. 碘分离器, 2. 阳离子交换膜, 3. 硝酸钾分离器, 4. 吸收塔, 5. 反应器)

发生(3)式的反应。所产生之气体导入吸收塔完成(5)式的反应后,氧气放空,吸收液则导入硝酸钾分离器以促进硝酸钾之晶析。(3)式反应所生之碘化钾自反应器底部导出,然后进电解槽阳极室。阳极产物碘分离后进反应器参与下一循环的反应。分离硝酸钾后的母液导入电解槽阴极室产生氢。 $\text{NO}_3^-$ 与从阳极室迁移来的  $\text{K}^+$  复合而使阴极液中的硝酸钾增浓,然后进分离器,分离出硝酸钾进反应器参与下一循环的反应。

## 二、热力学分析

由于(5)式是氨氧化法制硝酸中的一个实际的工业过程,所以热力学考察仅限于(3)式和(6)式。(3)式中各物质的有关热力学数据摘录于表 1<sup>[18-19]</sup>。

根据表 1 的数据,利用(7)式可以算出(3)式的反应在不同温度下标准吉氏自由能的变

化  $\Delta G_T^\circ$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (7)$$

式中,  $\Delta H_T^\circ$  为温度  $T(K)$  时生成物的标准生成焓与反应物的标准生成焓之差

$$\Delta H_T^\circ = \sum \Delta H_T^\circ (\text{生成物}) - \sum \Delta H_T^\circ (\text{反应物}) \quad (8)$$

$\Delta S_T^\circ$  为温度  $T(K)$  时生成物的绝对熵与反应物的绝对熵之差

$$\Delta S_T^\circ = \sum S_T^\circ (\text{生成物}) - \sum S_T^\circ (\text{反应物}) \quad (9)$$

而温度对焓变和熵变的影响为:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (10)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T, \quad (11)$$

式中,  $\Delta C_p$  为生成物与反应物的恒压热容差.

表 1 几种物质的有关热力学性质

| 物质及状态                | $\Delta H_{298}^\circ$<br>(kJ/mol) | $S_{298}^\circ$<br>(J/mol·d) | 相转移温度<br>(K) | 相转移热<br>(kJ/mol) | 熔点<br>(K) | 熔化热<br>(kJ/mol) | 沸点<br>(K) |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------|--------------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| KNO <sub>3</sub> (s) | -493.99                            | 133.11                       | 400.9        | 5.40             | 610       | 12.01           | —         |
| I <sub>2</sub> (g)   | 62.46                              | 260.70                       | —            | —                | —         | —               | —         |
| KI(s)                | -328.06                            | 106.45                       | —            | —                | 958       | 24.03           | 1618      |
| NO <sub>2</sub> (g)  | 33.11                              | 240.03                       | —            | —                | —         | —               | —         |
| O <sub>2</sub> (g)   | 0                                  | 205.11                       | —            | —                | —         | —               | —         |

如果没有相的变化,忽略 (10),(11) 式右边第二项所引起的误差在热化学循环制氢的温度范围内一般小于 5%<sup>[7]</sup>. 故为简便计,采用表 1 中的  $\Delta H_{298}^\circ$  和  $S_{298}^\circ$  代替 (7) 式中的  $\Delta H_T^\circ$  和 (9) 式中的  $S_T^\circ$ , 进而由 (7) 式计算  $\Delta G_T^\circ$ ; 如果某物质有相变, 则将相变热除以相变温度所得之商作为熵增量加入该物质的绝对熵中, 其和作为相变温度以上的该物质的  $S_T^\circ$  代入 (9) 式计算  $\Delta S_T^\circ$ , 计算结果列于表 2.

表 2 (3)式反应的标准自由能变化与温度的关系

| $T(K)$                                       | 298   | 400.9 | 610   | 958  | 1000  | 1273   |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|
| $\Delta G^\circ$<br>(kJ/mol-H <sub>2</sub> ) | 224.8 | 186.7 | 112.2 | -5.4 | -21.3 | -120.1 |

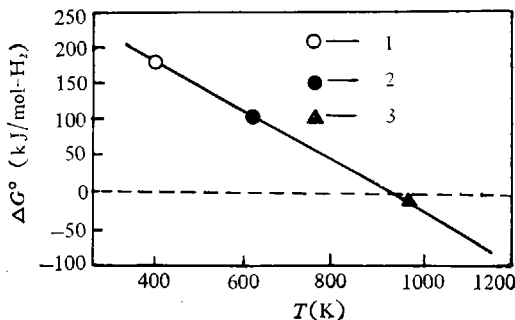


图 2 KNO<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> 热反应的  $\Delta G^\circ-T$  图

(1—KNO<sub>3</sub> 晶型转换, 2—KNO<sub>3</sub> 熔融, 3—KI 熔融)

将表 2 的数据绘在  $\Delta G^\circ - T$  图上, 如图 2 所示。可以看出,  $\Delta G^\circ$  为 0 的温度约 943K, 1273K 时  $\Delta G^\circ$  约为  $-120^\circ\text{CkJ/mol-H}_2$ , 故在此温度下, (3) 式是能够进行到底的反应。而 1273K 左右正是研究开发中的高温气冷反应堆 (HTGR) 的输出温度的目标值。所以 (3) 式作为热化学循环制氢中向高温热源吸收热能的反应是合适的<sup>[9]</sup>。

(4) 式的电解反应, 根据以往的研究<sup>[15-17]</sup>, 在实用电流密度范围之内, 阳极反应只可能是



不可能发生析氧反应。只要阳离子交换膜的性能良好, 阴极反应主要为氢离子的还原



仅从标准平衡电位考虑, 阴极还可能有  $\text{NO}_3^-$  被还原的一些副反应。但一般而言, 阴离子的阴极还原, 尤其是多电子反应, 动力学上是比较困难的。故结合 (12), (13) 式, 得到 (4) 式所示的电解反应实质上是 HI 的电解, 其标准理论分解电压为:

$$E_a^\circ = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0.54 - 0.00 = 0.54 (\text{V}).$$

比水的标准理论分解电压 1.23 V 和 (2) 式所示的 HBr 电解的标准理论分解电压 1.07 V 都低。

### 三、实验与结果

为了论证  $\text{KNO}_3\text{-I}_2$  混合循环的可行性, 除了进行如上的热力学分析之外, 还进行了实验探讨。

#### 1. 实验

用管式电炉和石英反应管研究 (3) 式的热反应。按化学计量关系称取  $\text{KNO}_3$  和  $\text{I}_2$ , 将  $\text{I}_2$  气化后, 在 30 ml/min 的 Ar 气流中使之通过给定温度的  $\text{KNO}_3$  发生反应。分析反应所产生的氧、一氧化氮和碘离子的量, 从而求得反应的平均转化率。为了确认 (3) 式的反应, 还对试剂和反应产物进行了 X 衍射分析, 对  $\text{KNO}_3$  进行了热分析。

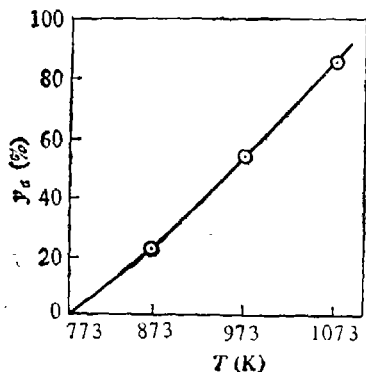


图 3 不同温度下  $\text{I}_2$  与  $\text{KNO}_3$  反应的平均转化率

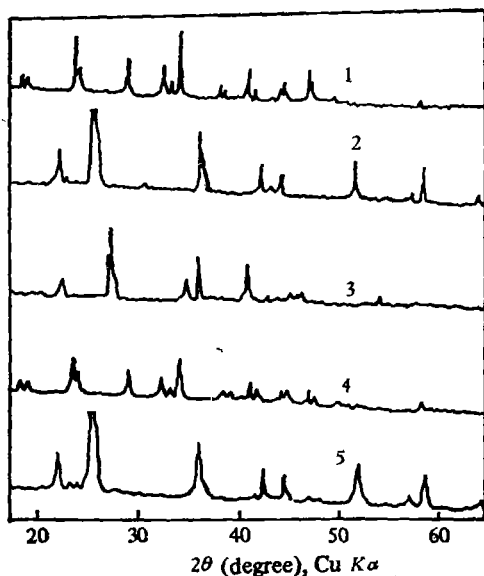


图 4 X 衍射分析图谱

(1—试剂  $\text{KNO}_3$ , 2—试剂  $\text{KI}$ , 3—试剂  $\text{KNO}_3$ , 4— $\text{KNO}_3$  在 1073K 时加热半小时后, 5— $\text{KNO}_3$  与  $\text{I}_2$  的反应产物 1033K, Ar 30 ml/min)

为了确定  $\text{NO}_3^-$  的阴极还原反应实际上是否发生, 分别对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KNO}_3$  水溶液在铂

黑电极上用电位扫描法测定了极化曲线,对二者加以比较.对(4)式的电解反应,分别就阳极反应和阴极反应进行研究.用电位扫描法测定极化曲线,用恒电流闪断法(interrupter method)校正盐桥毛细管与工作电极间的 IR 降.

为了确定阳极产物碘的分离条件,测定了不同温度下  $\text{KI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  三元系的溶解度.

## 2. 结果与讨论

(3)式所示的热反应的转化率随温度的增高而增大(图 3),1073K 时转化率达 85%,与理论转化率相近.可见在该温度下反应速度是足够快的.根据图 3,可望在 1123—1173K 时获得近 100% 的转化率.

X 衍射分析结果如图 4 所示.  $\text{KNO}_3$  加热到 1073K 并在该温度下维持半小时后,仍然没有可以检出的足够量的  $\text{KNO}_2$  生成.  $\text{KNO}_3$  与  $\text{I}_2$  蒸气在 1033K 时发生反应后的固体生成物,除了在  $2\theta$  为 23—24 处尚可看到很微弱的  $\text{KNO}_3$  特征衍射波之外,其余全是  $\text{KI}$  的衍射图谱,未检出其他化合物.

对试剂  $\text{KNO}_3$  进行热分析的结果如图 5 所示. 差热分析 (DTA) 曲线上在 400K 和 603K 两处有吸热峰,而对应温度的热重量 (TG) 曲线却是平滑的.所以上述温度分别表示结晶转移点和熔点. 973K 左右开始的吸热和重量减少表明  $\text{KNO}_3$  开始升华或分解.

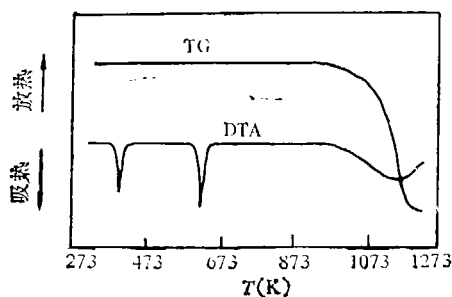


图 5  $\text{KNO}_3$  的差热分析和热重量分析  
(DTA 曲线气氛:  $\text{N}_2$ , 升温速率:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

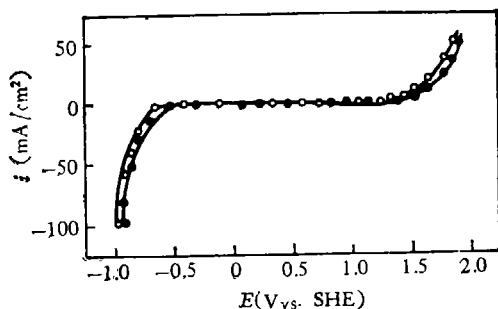


图 6 以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{KNO}_3$  溶液为电解液的极化曲线  
(●— $1\text{mol}/\text{kg}-\text{H}_2\text{O}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ○— $1\text{mol}/\text{kg}-\text{H}_2\text{O}$   $\text{KNO}_3$ ,  
温度: 323K, 电极: 铂黑, 扫描速度:  $100\text{mV}/\text{min}$ )

以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{KNO}_3$  溶液分别为电解液的电位扫描极化曲线如图 6 所示. 从  $-0.7$ — $+1.5\text{ V}$  (Vs.SHE) 的很宽的电位范围内,除了微弱的残余电流之外,没有出现不可忽视的氧化或还原电流. 小于  $-0.7\text{ V}$  时的还原电流和大于  $+1.5\text{ V}$  时的氧化电流分别是氢气和氧气生成的结果. 这表明,至少在中性溶液中,  $\text{KNO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  一样,在很宽的电位范围内,只起支持电解质的作用,  $\text{NO}_3^-$  并不实际参与电极反应.

基于文献[20]选定的  $\text{KI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  系作阳极电解液,以  $1\text{mol}/\text{kg}-\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液作阴极电解液,分别测得阳极和阴极极化曲线(见图 7). 在图示条件下,(4)式所示的电解反应,其理论分解电压加上阳极和阴极的过电压,在电流密度为 50, 100, 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时分别为 0.61, 0.66V 和 0.71V 左右,虽然实际电解过程的槽电压还要加上电解液的 IR 降和膜的电压降,但以上数据仍是令人感兴趣的. 提高电解温度、增加  $\text{HNO}_3$  浓度,还能进一步降低分解电压.

碘电极反应是一个可逆性很好的反应. 用旋转电极校正浓差极化之后,使用浓溶液时,甚

至在  $1 \text{ A/cm}^2$  的电流密下,碘离子氧化的电化极化还处于线性极化区. 这里所谓的线性极化 (linear polarization) 是指过电压  $\eta$  与电流密度  $i$  有关系为:

$$\eta = iR_f \quad (14)$$

的电化极化. 式中  $R_f$  称为法拉第阻抗, 其值与交换电流密度  $i_0$  成反比:  $R_f = RT/nFi_0$ , 据此很容易求得碘电极的  $i_0$ , 曾求得在平滑铂电极上电解液组成为  $\text{NaI } 0.88 \text{ mol/l}$ ,  $\text{I}_2 0.19 \text{ mol/l}$ , 温度  $300 \text{ K}$  时的交换电流密度为  $460 \text{ mA/cm}^2$  [17]. 用 interrupter method 校正盐桥毛细管与工作电极间的 IR 降对测准  $i_0$  至关重要.

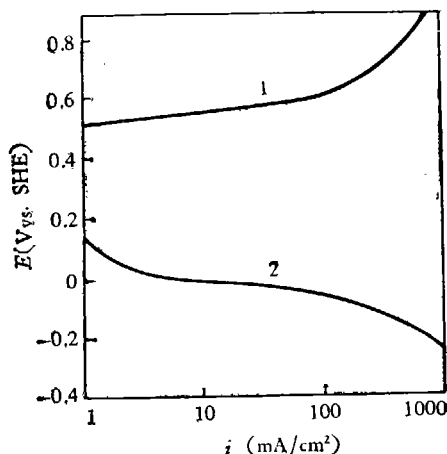


图 7 阳极、阴极大化曲线

(1——阳极极化曲线, 2——阴极极化曲线. 温度:  $298 \text{ K}$ , 扫描速度:  $100 \text{ mV/min}$ , 电极: 阴极为铂黑板, 阳极为平滑铂板, 电解液: 阴极液为  $\text{HNO}_3 1 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ ; 阳极液为  $\text{KI } 12.5 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$  和  $\text{I}_2 16.1 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ )

将电极过程动力学熟知的公式

$$i_0 = nFKC_R^{(1-a)}C_0^a \quad (15)$$

变形得

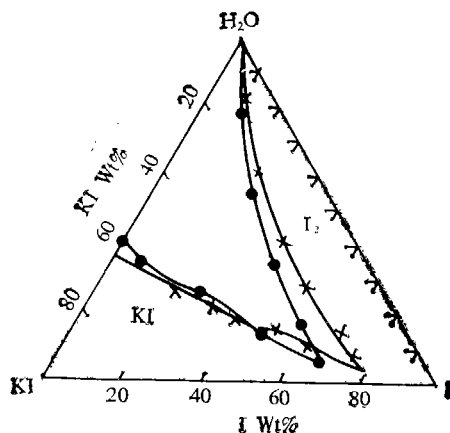


图 8  $\text{KI-I-H}_2\text{O}$  系等温相图

(●—— $298 \text{ K}$ , 文献[20], ×—— $343 \text{ K}$ , 实验值)

$$\log(i_0/nFC_R) = \log K + \alpha \log(C_0/C_R) \quad (16)$$

式中,  $K$  为标准反应速度常数,  $C_R$ ,  $C_0$  分别为还原态和氧化态的浓度,  $\alpha$  为传递系数. 根据 (16) 式, 固定还原态  $I^-$  的浓度, 对不同氧化态  $I_2$  浓度的溶液测定其交换电流密度  $i_0$ , 则以  $\log(C_0/C_R)$  对  $\log(i_0/nFC_R)$  作图应得一条直线, 从直线的截距和斜率可以求出  $K$  和  $\alpha$ . 实验结果与 (16) 式吻合很好. 测得 298K  $I^-$  氧化成  $I_2$  时在铂电极和石墨电极上的  $K$  值分别为  $1.3 \times 10^{-3}$  和  $7.8 \times 10^{-4}$  cm/s,  $\alpha$  分别为 0.53 和 0.56. 石墨电极上有很大的  $K$  值是颇有意义的, 因为实际工业过程中可供选择的阳极材料极少, 石墨几乎是唯一的阳极材料.

为了分离阳极产物碘, 测定了 308, 323 和 343K 的  $KI-I_2-H_2O$  三元系溶解度数据, 298K 和 343K 的等温相图绘于图 8. 可以看出, 向位于右下方的碘饱和曲线附近的体系中加入水, 可以使碘析出. 利用温度对碘的溶解度的影响也可使碘从阳极液中分离出来.

单从分离着眼, 操作系应尽可能置于图 8 的右下方. 这样, 不但分离更有效. 而且可减少母液的循环量.

## 四、结 论

着眼于 HI 的理论分解电压低而提出的硝酸钾-碘混合循环, 在热力学分析证明其可行性的基础上, 进行了初步实验研究.

1. 硝酸钾与碘的热反应随温度的升高, 转化率也提高, 1073K 时获得了 85% 左右的转化率, 与理论转化率相近. 该反应作为分解水制氢的热化学循环中向高温热源的吸热反应, 热力学和动力学上都是可行的.

2. 以 1 mol/kg- $H_2O$  的硝酸溶液为阴极电解液、12.5 mol/kg- $H_2O$  的  $KI$  和 16.1 mol/kg- $H_2O$  的  $I_2$  为阳极电解液, 298K 时在铂电极上用电位扫描法测得当电流密度分别为 50, 100, 200 mA/cm<sup>2</sup> 时, 平衡分解电压加过电压分别为 0.61, 0.66, 0.71V 左右, 低于水电解<sup>[21]</sup> 以及其他一些混合循环中<sup>[15-16, 22]</sup> 电解反应的对应电流密度下的值.

3. 碘离子的阳极氧化是一个电化学极化小的反应. 在 298K 时, 该反应在铂电极和石墨电极上的标准反应速度常数具有相同的数量级  $10^{-3}$  cm/s.

此外, 本混合循环流程比较简单, 不存在平衡产率低, 反应速率小和物质分离能耗大等问题. 所以, 对本循环作进一步研究是有意义的.

本文关于硝酸钾-碘混合循环的提出及实验研究是作者在日本岩手大学丹野研究室进修时的部分工作. 对丹野和夫教授的热情指导深表谢意.

## 参 考 文 献

- [1] Warchetti, C., *Chemical Economy Engineering Review*, 5(1973), 1: 7.
- [2] 大田時男, サイエンス, 1973, 5: 68.
- [3] Key Technologies for the Hydrogen Energy System, Proceedings of U. S.-Japan Joint Seminar, Tokyo, 1975.
- [4] Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zurich, 1978.
- [5] Proceedings of the 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, 1980.
- [6] Proceedings of the 4th World Hydrogen Energy Conference, California, 1982.

- [7] 増子昇, 高橋正雄, 横浜国立大学材料基础工学研究, **10**(1975), 1.
- [8] Funk, J. E. et al., *I and EC. Proc. Des. Dev.*, **5**(1966), 336.
- [9] 廖晓垣, 化学通报, 1982, 3: 1; 1983, 3: 35.
- [10] De Beni, G. et al., *Europspectra*, **9**(1970), 46.
- [11] Norman, J. H. et al., *Proceedings of the 2nd WHEC*, 1978, 513.
- [12] Lin, S. S. et al., *Proceedings of the 4th WHEC*, 1982, 599.
- [13] Fujii, K. et al., *ibid.*, 1982, 553.
- [14] Schütz, G. H. et al., *ibid.*, 1982, 493.
- [15] 丹野和夫, 廖晓垣, 文部省科学研究費補助金, エネルギー特別研究——化学的エネルギーの研究, 昭和58年度研究成果報告書, 1984, 40.
- [16] Tanno, K., Komai, Y., Liao, X., Kumagai, N., *Proceedings of the First International Symposium on Molten salt Chemistry and Technology*, Kyoto, Japan, 1983, 281.
- [17] 廖晓垣, ヨウ素を使用するハイブリッド水素製造法の研究, 岩手大学大学院工学研究科 研究報告書, 1983.
- [18] Kubaschewski, O., Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, Pergamon Press, New York, 1979.
- [19] 日本化学会, 化学便覧, 改訂2版, 基礎編 II, 丸善, 1975.
- [20] Briggs, T. R. et al., *J. Phys. Chem.*, **44**(1940), 351.
- [21] Divisek, J., Mergel, J. and Schmitz, H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(1982), 695.
- [22] Miura, N., Yamazoe, N., Seiyama, T., *ibid.*, **4**(1979), 279.