

СТАТЬИ

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ ДО CO
В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗА КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПРИ 900 °С**

¹Досмухамедов Н.К., ²Каплан В.А., ¹Жолдасбай Е.Е.,

¹Курмансеитов М.Б., ¹Аргын А.А.

¹Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Институт имени Вейцмана, Реховот

Электролиз расплавленного карбоната лития для электрохимического преобразования CO₂ в CO может использоваться как недорогой метод очистки отходящих газов тепловых электростанций, даже если газ, используемый в качестве источника CO₂, загрязнен SO₂. Значительное поглощение SO₂ расплавленным карбонатом лития при 900 °С наблюдается в присутствии кислорода. Электролиз расплава Li₂CO₃/Li₂O, содержащий <2% Li₂SO₄, при 900 °С позволяет получать совместно CO и элементную серу на катоде. Потенциал разложения Li₂SO₄ составляет 0,15 В. При катодной плотности тока выше 1 А/см² ток восстановления серы ограничен диффузией. Поскольку сера постоянно удаляется из катодного пространства электролизера, преобразование CO₂ в CO при электролизе расплавленного карбоната лития может использовать загрязненные серой источники CO₂. При типичных уровнях содержания SO₂ в отходящих газах менее 0,5%, потери тока, необходимые для восстановления серы, снижают эффективность производства CO. Показано, что в течение 4–5 ч электролиза система достигает устойчивого равновесного состояния. Установлено, что в отличие от чистого расплава Li₂CO₃/Li₂O, где эффективность производства CO достигает 100%, при электролизе расплава Li₂CO₃/Li₂O/Li₂SO₄, она снижается до 54 ± 5%. Для типичного газа, содержащего ~15% CO₂ и ≤ 0,5% SO₂, равновесное содержание серы в расплаве не превышает ~0,3% (моль). Эффективность производства CO сильно возрастает и приближается к 90%. В работе приведены результаты исследований процесса непрерывного электролиза расплавленного Li₂CO₃/Li₂SO₄ при 850–900 °С с получением CO при значении плотности тока на обоих электродах более 100 мА/см².

Ключевые слова: карбонат лития, сульфат лития, электролиз, монооксид углерода, сера, температура, плотность тока, сернистый ангидрид

**ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO₂ TO CO
UNDER ELECTROLYSIS CONDITIONS OF LITHIUM CARBONATE AT 900 °С**

¹Dosmukhamedov N.K., ²Kaplan V.A., ¹Zholdasbay E.E.,

¹Kurmanseitov M.B., ¹Argyn A.A.

¹Satpaev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Weizmann Institute of Science, Rehovot

Electrolysis of molten lithium carbonate to electrochemically convert CO₂ to CO can be used as an inexpensive method for treating flue gases from thermal power plants, even if the gas used as a CO₂ source is contaminated with SO₂. Significant absorption of SO₂ by molten lithium carbonate at 900 °С is observed in the presence of oxygen. Electrolysis of a Li₂CO₃ / Li₂O melt containing <2% Li₂SO₄ at 900 °С allows the production of CO and elemental sulfur together at the cathode. The decomposition potential of Li₂SO₄ is 0.15 V. At a cathode current density above 1 A / cm², the sulfur reduction current is diffusion limited. Since sulfur is continuously removed from the cathode compartment of the electrolyzer, the conversion of CO₂ to CO in the electrolysis of molten lithium carbonate can use sulfur-contaminated CO₂ sources. With typical SO₂ levels in flue gases less than 0.5%, the current losses required for sulfur recovery reduce the efficiency of CO production. It is shown that within 4–5 hours of electrolysis, the system reaches a stable equilibrium state. It was found that, in contrast to pure Li₂CO₃ / Li₂O melt, where the CO production efficiency reaches 100%, during the electrolysis of the Li₂CO₃ / Li₂O / Li₂SO₄ melt, it decreases to 54 ± 5%. For a typical gas containing ~ 15 % CO₂ and ≤ 0.5 % SO₂, the equilibrium sulfur content in the melt does not exceed ~0.3% (mol). CO production efficiency increases dramatically and approaches 90%. The paper presents the results of studies of the process of continuous electrolysis of molten Li₂CO₃ / Li₂SO₄ at 850-900 °С with obtaining CO at a current density on both electrodes of more than 100 mA / cm².

Keywords: lithium carbonate, lithium sulfate, electrolysis, carbon monoxide, sulfur, temperature, current density, sulfur dioxide

Использование CO₂ в качестве сырья для конверсии в CO реальная, но в то же время серьезная технологическая проблема [1]. Электрохимическое восстановление CO₂ считается одним из самых привлекательных способов хранения возобновляемых источников энергии с получением

газообразного CO или жидкого топлива: муравьиная кислота, метиловый спирт и углеводороды, технология переработки которых хорошо развита. В пользу развития данного направления указывают значительные выбросы парниковых газов в атмосферу.

Восстановление CO_2 из водных и/или неводных растворов детально исследовано в работах [2–4]. Практическое осуществление электрохимического восстановления CO_2 при высоких температурах с сокращением его выбросов включает два совершенно разных подхода: а) использование твердофазного электролиза [5, 6] и б) электролиз расплавленного карбоната [7, 8]. Преимущество ячеек для карбонатного электролиза состоит в том, что исходный материал CO_2 и продукты, получаемые при электролизе (CO и O_2), не смешиваются. Однако электролиз расплавленных карбонатов имеет серьезные проблемы с подбором износостойчивых материалов к агрессивной карбонатной среде.

Привлекательной альтернативой представляется использование в качестве источника CO_2 дымовых газов ТЭС и металлургических предприятий, работающих на сжигании угля. Концентрация SO_2 в дымовых газах составляет несколько десятых долей процента. Поскольку загрязнение серой является серьезной проблемой для всех способов конверсии CO_2 в CO [5–9], разработка метода, устойчивого по отношению к SO_2 , вызывает большой интерес к проведению научных исследований.

Физико-химические процессы, протекающие при электролизе сульфатно-карбонатных расплавов, изучены в работах [10, 11]. Авторами показано, что механизм процесса электролиза сульфатно-карбонатных расплавов более сложный, чем механизм процесса электролиза чистых карбонатных расплавов, ввиду протекания значительного количества побочных реакций между сульфатами и карбонатами с образованием различных продуктов. Так, согласно результатам работы [11], электролиз смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ при 820–860 °C приводит к протеканию электрохимических реакций с образованием сульфида натрия, и получением CO на катоде и кислорода на аноде. При этом восстановление ионов карбоната предшествует восстановлению сульфида.

В настоящей работе приведены результаты исследований процесса непрерывного электролиза расплавленного Li_2CO_3 при 900 °C с получением CO при значении плотности тока на обоих электродах более 100 mA/cm^2 .

Материалы и методы исследования

Электрохимические измерения в расплавах Li_2CO_3 и $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4$ проводились методом циклической вольтамперометрии.

В опытах использовался модельный синтетический газ, имитирующий реальные топочные газы, трех различных состава,

% (об.): 5 SO_2 , 15 CO_2 , 3 O_2 , остальное N_2 ; тот же состав, но без кислорода; и тот же состав, но без SO_2 .

Общий объем титановой ячейки – 980 cm^3 . Площадь поперечного сечения, определяющая площадь контакта расплава с газом – 20 cm^2 .

Содержание серы в расплаве после процесса определяли путем отбора пробы (~200 мг) холодным плоским титановым стержнем, который далее подвергали анализу методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (EDS, Leo Supra SEM).

Измерения циклической вольтамперометрии расплавленного Li_2CO_3 при 50 мВ/с проведены при температурах 850 и 900 °C на приборе VersaSTAT3–200 (Princeton Applied Research, макс. 2,5 А). Для электролиза использован титановый катод, графитовый анод и платиновый псевдоэлектрод. Ток подавался источником питания Kerco Power (Модель поставки KLP 20-120-1200).

Состав выделяемых газов определяли методом газовой хроматографии (серия GOWMAC 350). Отметим, что при 900 °C расплав $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ может содержать до 19% Li_2O . При 15% CO_2 в исходном газе равновесная концентрация Li_2O составляет от 1 до 2% моль.

Результаты исследования и их обсуждение

Электрохимическое производство CO из расплава Li_2CO_3

Опыты проводились с использованием ячейки, изготовленной из сварного титана, устойчивого к расплавленному карбонату Li_2CO_3 и смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4$.

Общий вид электролизной ячейки показан на рис. 1.

Результаты исследований циклической вольтамперометрии расплава Li_2CO_3 на титановом катоде показаны на рис. 2.

На рис. 2, а, видно, что единственная реакция, выделяющая газообразный продукт, протекает на катоде. Одинаковый характер вольтамперных характеристик в прямом и обратном направлениях указывает, что газ в катодном пространстве не накапливается. При этом в диапазоне 1–50 мВ/с циклическая вольтамперометрия не зависит от скорости сканирования.

При скорости сканирования 10 мВ/с циклическая вольтамперометрия подвергается сильному положительному смещению после первого цикла (рис. 2, б). Применение положительного смещения относительно равновесного потенциала к Ti электроду

приводит к образованию изоляционного слоя, что делает работу графитового анода неэффективной. Высокий положительный электрохимический потенциал приводит к быстрому разрушению электрода из-за газовой коррозии за счет окисления графита. Плотность тока 200 mA/cm^2 требует перенапряжения $\sim 2 \text{ В}$, что в 10 раз больше, чем для графитового анода (рис. 2, в). Приведенные данные свидетельствуют о том, что диапазон стабильности титанового катода при 900°C находится в пределах изменения границ напряжения от 3 до 0 В по отношению к равновесному электрохимическому потенциалу, с катодной плотностью тока более 3 A/cm^2 .

В результате исследования вольтамперных характеристик графитового анода в стационарном режиме с отклонением от равновесного электрохимического потенциала 200 мВ установлена максимальная плотность тока, равная 270 mA/cm^2 . Линейная зависимость плотности тока от напряжения при 850 и 900°C показывает, что ее значение сильно ограничивается сопротивлением графита (рис. 2, в). Плотность анодного тока выше катодного (200 mA/cm^2), что вызывает быстрое увеличение количества получаемого газа и механическое разрушение

графитового анода, причиной которого может быть либо газовая коррозия, либо электрохимическое окисление графита. Даже небольшой катодный ток 30 mA/cm^2 приводит к быстрому набуханию и механическому разрушению графитового электрода из-за его восстановления и интеркаляции графита с литием. Это свидетельствует о том, что графит имеет относительно небольшой диапазон стабильности электродного потенциала: от 0 В до $+200 \text{ мВ}$ по отношению к равновесному потенциалу. Однако он может поддерживать текущие плотности более 200 mA/cm^2 . Попытки провести хронометраж вольтамперных характеристик для титанового катода и графитового анода не увенчались успехом, ввиду достижения системой постоянного тока менее чем за 3 с.

*Электролиз и циклическая
вольтамперометрия расплава
 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$*

Исследование влияния присутствия в расплаве сульфата лития на катодные реакции при электролизе расплава $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ при 900°C проводили при концентрации Li_2SO_4 в расплаве $1,45 \text{ мол. \%}$. Исходный газ не содержал SO_2 .

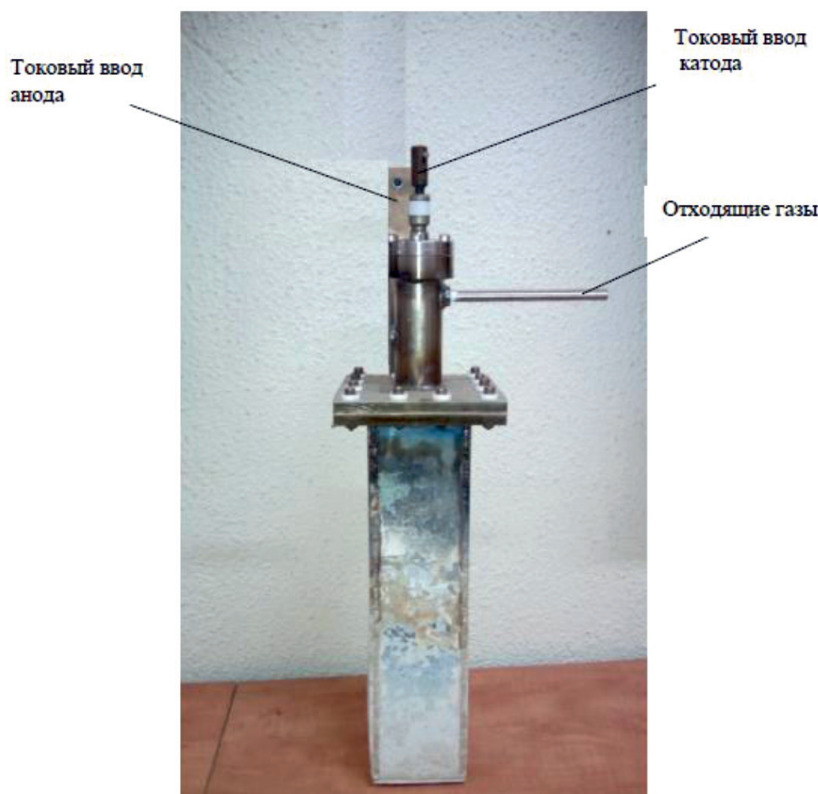


Рис. 1. Общий вид электролизной ячейки

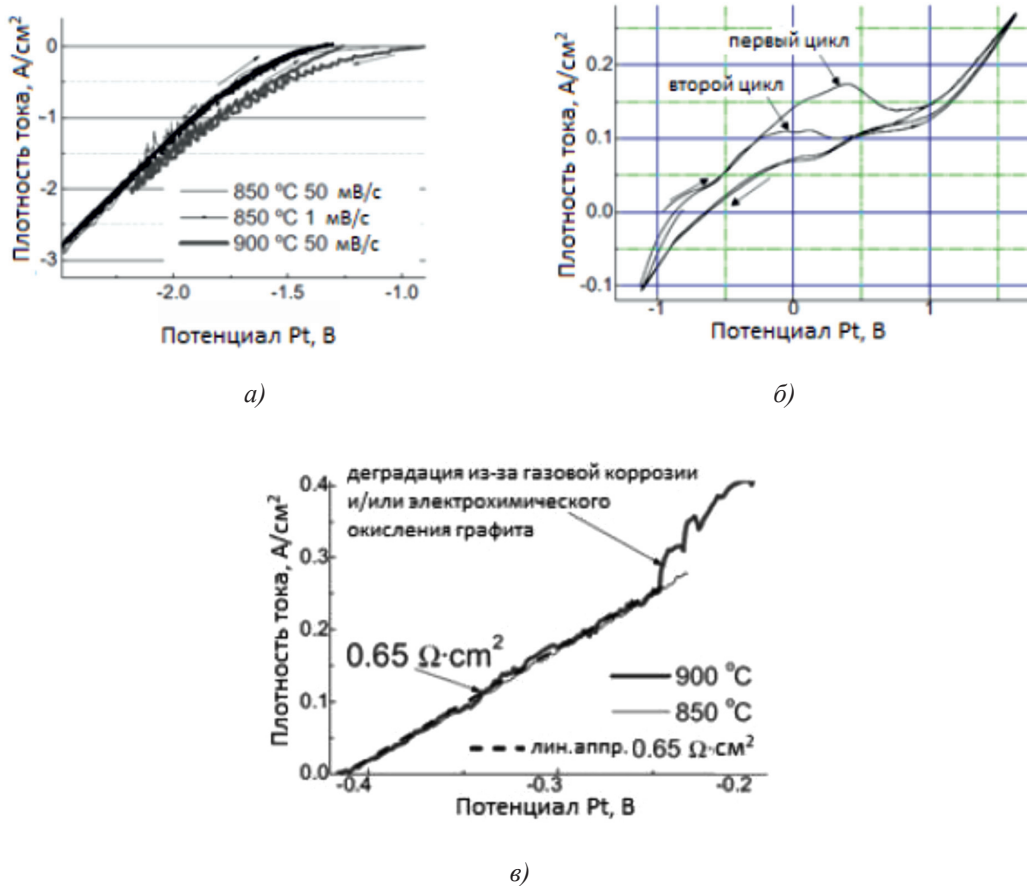


Рис. 2. Результаты циклической вольтамперометрии: а) циклическая вольтамперометрия расплава Li_2CO_3 ; б) циклическая вольтамперометрия расплава Li_2CO_3 двух циклов при 900 °С; в) вольтамперная кривая расплава Li_2CO_3 при 850 °С и 900 °С для графитового анода

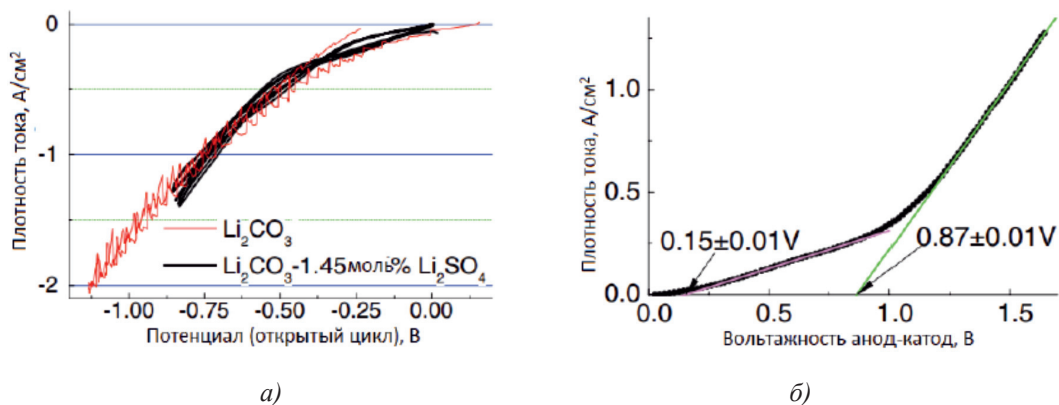


Рис. 3. Кривые циклической (а) и линейной (б) вольтамперометрии смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ при $T = 900$ °С

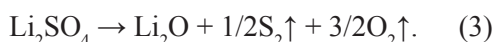
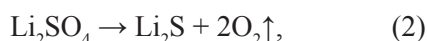
В качестве электрода сравнения использовался анод, площадь катода должна была быть значительно меньше площади анода (стенки контейнера). Результаты циклической вольтамперометрии (при 50 мВ/сек), выполненные в ячейке с титановым катодом

площадью 1,13 см², и титановым анодом площадью 260 см² для расплава $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ показаны на рис. 3.

На рис. 3 отсутствуют фрагменты, показывающие выделение пузырьков CO . Это свидетельствует о том, что количество

произведенного газа значительно меньше, по-видимому, за счет протекания побочной реакции восстановления сульфата лития, основным продуктом которой является газообразная сера. За счет выделения сульфата лития из расплава накопления продукта реакции не происходит, вследствие чего кривые, как с сульфатом лития, так и без него, практически ложатся на одну линию (рис. 3, а).

Механизм разложения сульфата лития в условиях электролиза смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{SO}_4$ можно описать системой следующих реакций:



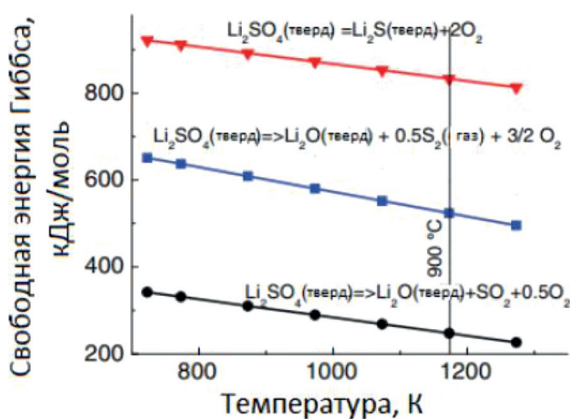
Принимая за стандартное состояние Li_2SO_4 _{тв.}, Li_2O _{тв.}, Li_2S _{тв.} по данным работы [12], нами проведен расчет свободной энергии Гиббса и значений электрохимического потенциала разложения сульфата лития по трем вышеуказанным механизмам в интервале температур 600–1400 К. Зависимость свободной энергии Гиббса и электрохимического потенциала разложения сульфата лития от температуры показана на рис. 4.

Минимальный электрохимический потенциал разложения сульфата лития получен для реакции (3) (рис. 4, б). Согласно данным авторов [11], следовало бы ожидать преобладания образования сульфида лития по реакции (2).

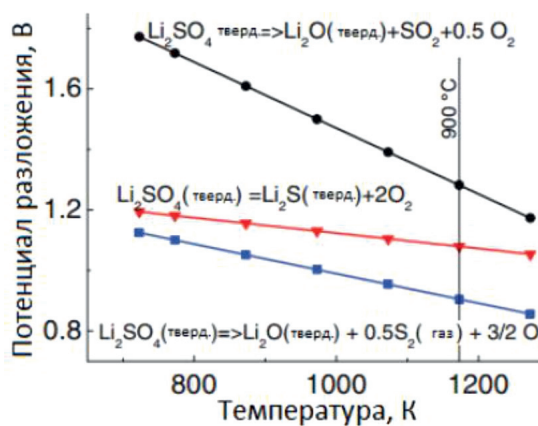
В нашем случае при 900 °С прогнозируемое значение электрохимического потенциала реакции (2) составляет ~1,1 В, что практически на 1,0 В выше значения, наблюдаемого на рис. 4, б.

Прогнозируемое значение электрохимического потенциала реакции (3) составляет ~0,9 В, что тоже практически на 0,75 В выше наблюдаемого значения на рис. 4, б. Это расхождение нельзя объяснить только тем, что расчеты для исходных и полученных твердых продуктов не учитывают энергию взаимодействия Li_2O с расплавом.

Расчетное значение свободной энергии Гиббса растворения Li_2O в расплаве Li_2CO_3 при 900 °С составляет $\Delta G \approx 55$ кДж/моль×К, что вполне объясняет уменьшение электрохимического потенциала разложения всего на 0,1 В. Возможность того, что окисление титанового контейнера, служащего анодом, может повлиять на значение измеренного электрохимического потенциала разложения Li_2SO_4 , можно не учитывать. Максимальная плотность анодного тока во время эксперимента составляет ~13 мА/см². Это не приведет к сдвигу электрохимического потенциала более чем на 50 мВ. В каждой точке кривой на рис. 4, б, было достигнуто устойчивое состояние, и полученная кривая легко воспроизводится анодным электродом. Это означает, что непрерывного окисления титана с образованием TiO_2 на поверхности анода не происходит. Следовательно, убедительное объяснение низкого электрохимического потенциала разложения Li_2SO_4 пока отсутствует.



а)



б)

Рис. 4. Зависимость свободной энергии Гиббса (а) и электрохимического потенциала разложения сульфата лития (б) от температуры

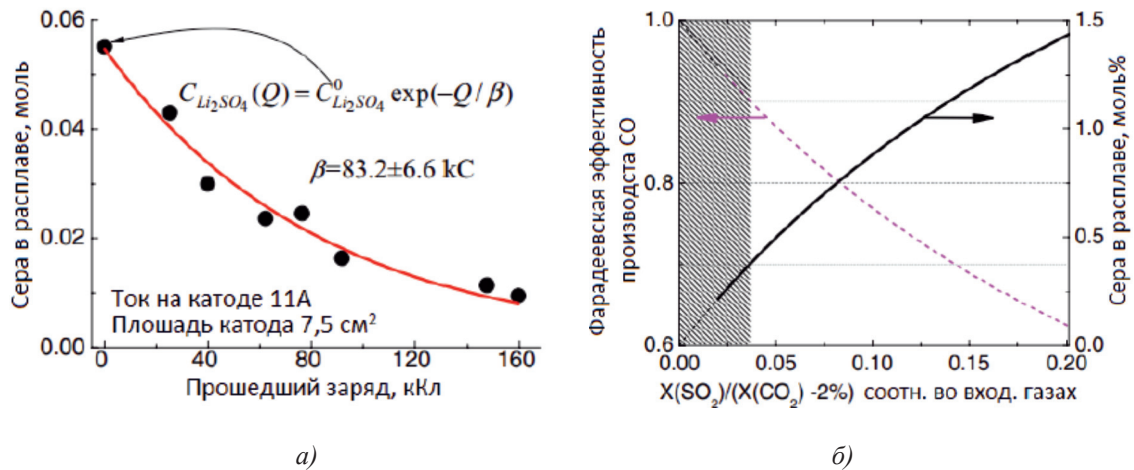


Рис. 5. (а) зависимость содержания серы в расплаве от электрического заряда; (б) зависимость эффективности Фарадея производства СО и равновесного содержания серы в расплаве от отношения SO_2/CO_2 в исходном газе

Полученные результаты предполагают, что разложение Li_2SO_4 требует значительной энергии. Чтобы убедиться, что реакция (3) действительно доминирует, был проведен продолжительный электролиз при $900^\circ C$ расплава Li_2CO_3/Li_2O (объем $160 \pm 5 \text{ см}^3$), который изначально содержал 1,45 мол. % Li_2SO_4 . В исходном газе SO_2 отсутствовал. Пробы электролита периодически отбирались и подвергались анализу методом EDS.

Площадь катода составляла $7,5 \text{ см}^2$, площадь анода – 250 см^2 . Катодная плотность тока составляла $1,47 \text{ A/см}^2$ (при такой плотности тока процесс преобразования CO_2 в СО осуществляется), плотность анодного тока – 44 mA/см^2 . После 11 часов электролиза получаемый из катодной камеры газ содержал твердый осадок, идентифицированный EDS-анализом как чистая элементная сера.

Содержание серы экспоненциально снижается с увеличением количества заряда, потраченного на электролиз (рис. 5, а).

Дифференцирование кривой зависимости содержания серы в расплаве от количества прошедшего заряда (рис. 5, а) позволяет рассчитать эффективность процесса выделения серы – $(\eta_s(C_s))$, и получения $CO - (1 - \eta_s(C_s))$:

$$\eta_s(C_s) = 6F \frac{\partial C_s}{\partial Q}, \quad (4)$$

где C_s – содержание серы в расплаве (моль), Q – количество заряда (кулон), F – постоянная Фарадея.

Для определения эффективности электролиза в промышленных условиях не-

обходимо знать эффективность процесса производства СО, определяемую как функция от количества серы в газах. Расход подаваемого газа должен быть отрегулирован для достижения равновесного давления CO_2 при $900^\circ C$. При этом должно выполняться условие:

$X(SO_2)/(X(CO_2) - 2) < 2$, где X – парциальное давление, % (об.). В процессе электролиза должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\begin{aligned} X(SO_2)/(X(CO_2) - 2 \text{ atm } \%) = \\ = \eta_s(C_s) / [3(1 - \eta_s(C_s))], \end{aligned} \quad (5)$$

где C_s – равновесная концентрация серы в расплаве,

η_s – эффективность процесса восстановления Li_2SO_4 .

Постоянный стехиометрический коэффициент 3, в знаменателе правой части уравнения (5) – это соотношение заряда, необходимого на восстановление сульфата и карбоната. Правая часть уравнения (5) оценивается для различных значений C_s с помощью рис. 5, а, и уравнения (4), которая далее позволяет определить отношение парциальных давлений газов в левой части уравнения (5).

График эффективности процесса получения $CO(1 - \eta_s(C_s))$ и серы (C_s) как функции изменения от отношения SO_2 к CO_2 в дымовых газах показан на рис. 5, б. Для типичного газа, содержащего $\sim 15\% CO_2$ и $< 0,5\% SO_2$ (заштрихованная область на рис. 5, б), равновесное содержание серы в расплаве не превышает $\sim 0,3\%$ (моль.). При этом эффективность производства СО выше 90%.

Выводы

1. Электролиз расплавленного карбоната лития обеспечивает легкодоступный источник CO и может использоваться как недорогой метод очистки отходящих газов ТЭС от CO₂, содержащего SO₂.

2. Значительное поглощение SO₂ карбонатом лития при 900 °C требует некоторого количества кислорода, в присутствии которого поглощение SO₂ почти полностью завершается и приводит к образованию Li₂SO₄. Электролиз расплава Li₂CO₃/Li₂O, содержащий <2% (мол.) Li₂SO₄, позволяет получать при 900 °C в катодном пространстве CO и элементную серу.

3. Потенциал разложения Li₂SO₄ составляет 0,15 В, а при катодной плотности тока выше 1 А/см² ток восстановления серы ограничивается диффузией. Поскольку сера постоянно удаляется из катодного пространства электролизера, преобразование CO₂ в CO при электролизе расплавленного карбоната лития может использовать загрязненные серой источники CO₂.

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2020–2022 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № AP08856384 «Разработка новой высокотехнологичной технологии утилизации SO₂ и CO₂ из отходящих газов ТЭС и металлургических предприятий с получением товарных продуктов».

Список литературы

1. Wang T., Lackner K.S., Wright A.B. Moisture-swing sorption for carbon dioxide capture from ambient air: a thermodynamic analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15 (2). P. 504–514.
2. Lote D.A. Literature Survey on Electrochemical Reduction of CO₂. *International Journal of Electronic and Electrical Engineering*. 2014. Vol. 7. № 4. P. 341–346.
3. Ross M.B., Phil De Luna, Li Y., Cao-Thang Dinh, Kim D., Yang P., Sargent E.H. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling. *Review Article*. 2019. *Nature Catal*. P. 648–658.
4. Rosen J., Hutchings G.S., Qi Lu, Rivera S., Zhou Y., Dionisios G. Vlachos D.G., and Jiao F. Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Nanostructured Ag Surfaces. *ACS Catal*. 2015. Vol. 5. P. 4293–4299.
5. Ahmad F. Carbon Dioxide Electrochemical Reduction over Metal and Metal Free Nanostructures: Recent Progress and Future Perspective. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. 2020. Vol. 3 (1). P. 70–93.
6. Yue X., Irvine J.T.S. Understanding of CO₂ Electrochemical Reduction Reaction Process via High Temperature Solid Oxide Electrolysers. *ECS Transactions*. 2015. Vol. 68 (1). P. 3535–3551.
7. Wang X., Liu X., Licht G., Wang B., Licht S. Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of CO₂ in molten carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. № 34. P. 303–312.
8. Ren J., Lau J., Lefler M., Licht S. The Minimum Electrolytic Energy Needed To Convert Carbon Dioxide to Carbon by Electrolysis in Carbonate Melts. *J. Phys. Chem*. 2015. № 119. P. 23342–23349.
9. Dufek E.J., Lister T.E., McIlwain M.E. Influence of S Contamination on CO₂ Reduction at Ag Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158 (11). P. B1384-B1390.
10. Xiong Y.P. et al. Sulfur Poisoning of SOFC Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009. Vol. 156 (5). P. B588–B592.
11. Wartena R., Winnick J., Pfromm P.H. Recycling kraft pulping chemicals with molten salt electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002. Vol. 149 (9). P. D125-D131.
12. Turkdogan E.T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. Academic Press. 1980. 462 p.