

УДК 621.311.61

Б.И. Байрачный, проф., д-р техн. наук;

Ю.А. Желавская, научн. сотр., канд. техн. наук;

Е.В. Воронина, асп.; А.А. Ковалева, асп. (НТУУХПИ", Харьков)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение. В современном воднощелочном электролизе воды и хлоридов при электросинтезе водорода, кислорода и хлора важную роль играют электродные материалы, которые изготавливаются из углеродистых сталей (Ст. 45 - катодные материалы и никелированная сталь – анодные материалы) [1].

Такие электроды при длительной эксплуатации существенно снижают параметры электролиза за счет растворения анодов с переходом в раствор феррит-иона FeO_2^{2-} и осаждения губчатого железа на катодах [2]. Особенно эти недостатки чувствительны в мембранным электролизе. Ионы железа при длительном электролизе блокируют поверхность катионитных мембран, что снижает эксплуатационные показатели электролиза.

В настоящей работе изучено влияние состава и свойств катодных и анодных материалов в щелочнохлоридных растворах с целью снижения водородного и кислородного перенапряжения и изменения состояния их поверхности.

Методика эксперимента. Исследования проводились на электродах из стали 12Х1МФ, которая содержит 0,3% ванадия, хром и молибден, а также из титанового сплава ВТ(6) с содержанием 4% ванадия. Эти добавки снижают скорость их растворения и перенапряжение выделения O_2 и H_2 . Рабочим раствором служила смесь 1М раствора NaOH и 0,1М раствора NH_4Cl . Водородное и кислородное перенапряжение рассчитывалось на основе анализа полулогарифмических зависимостей поляризации от плотности тока [3]. Рабочие параметры электролиза изучались на основе изменения вольтамперных зависимостей электролиза на электродах из сталей Ст45, 12Х1МФ, никеля и сплава ВТ(6). Для сравнения проведены испытания электродов с платиной. Исследования проводились в стандартных электрохимических ячейках и использованием импульсного источника питания ВВР. RS-485, потенциостата ПИ50.1, имеющего цифровую приставку для компьютера. Рабочие электроды изготавливались из пластин поверхностью $2\div4 \text{ см}^2$. Электродами сравнения служили хлорсеребряные электроды. Изменения проводились при температурах $20\div25^\circ\text{C}$.

Результаты та обсуждения. На рис. 1 и таблице 1 приведены результаты измерений и расчета анодной и катодной поляризации анодных и катодных материалов ванадиевой стали 12Х1МФ, сплава титана ВТ(6), никеля и платины.

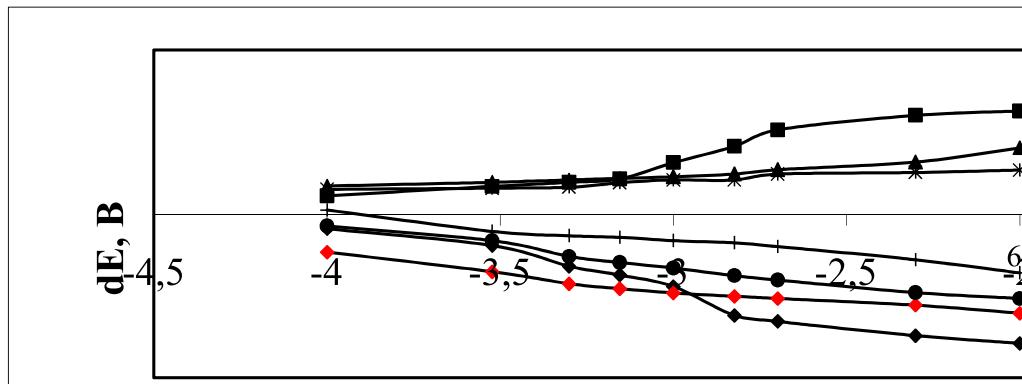


Рисунок 1 – Вольтамперные зависимости электролиза в растворе 1М NaOH с добавлением 0,1 М NH₄Cl на электродах:
 1 – анод Pt; 2 – катод Pt; 3 – анод Ст. 12Х1МФ;
 4 – катод Ст. 12Х1МФ; 5 – катод Ni; 6 – анод Ni; 7 – катод ВТ(6)

Таблица 1 – Электрохимические параметры электродных материалов

| № | Катод | Анод | Электрохимические параметры | | | |
|---|----------|-----------|--------------------------------|---|------------------------------|---|
| | | | Катодное перенапряжение, -a, В | Плотность тока, lgj, [A/cm ²] | Анодное перенапряжение, a, В | Плотность тока, lgj, [A/cm ²] |
| 1 | Pt | Ст.12Х1МФ | 0,1 | 3,5 | 0,95 | 3,5 |
| 2 | Ni | Ст.12Х1МФ | 0,1 | 3,5–2 | 0,2 – 0,25 | 3,5–2 |
| 3 | Ti (BT6) | Pt | 0,07 | 3,5–2 | 0,12 | 4–2,2 |
| 4 | Ti (BT6) | Ст.12Х1МФ | 0,07 | 4–3 | 1 | 2–3,5 |
| 5 | Ti (BT6) | Ni | 0,13 | 3,5–2 | 0,2 | 3,5–2 |

Указанные зависимости показывают, что в слабощелочных растворах с хлоридами перенапряжение выделения водорода ниже на 150÷200 мВ на стали 12Х1МФ по сравнению с никелем при плотностях тока $j_k=0,1\div0,5$ А/см² (кривая 4), что свидетельствует о возможном каталитическом действии добавок многовалентных металлов ванадия и хрома на разряд ионов водорода и последующую рекомбинацию атомов водорода. Анодное перенапряжение выделения кислорода в интервале плотностей тока $j_a=0,001\div0,01$ А/см² на никелевых и стальных анодах практически одинаковое (кривая 3 и 5), что также указывает на воздействие добавок хрома и ванадия на механизм выделения кислорода. Эти данные подтверждают возможность снижения напряжения электролиза на никелевых анодах, стальных (12Х1МФ) и титановых катодах [4]. На рис. 2 показаны вольтамперные зависимости изменения напряжения на электролизере при использовании изучаемых электродных материалов. Так, если на электродах воднощелочного электролиза (кривая 1) в интервале промышленных плотно-

стей тока $j=1,5\text{--}10 \text{ A/cm}^2$ напряжение электролиза $U = 2,4\text{--}2,8 \text{ В}$, то при использовании ванадиевой стали 12Х1МФ и сплава титана ВТ(6) напряжение снижается до $2\text{--}2,2 \text{ В}$.

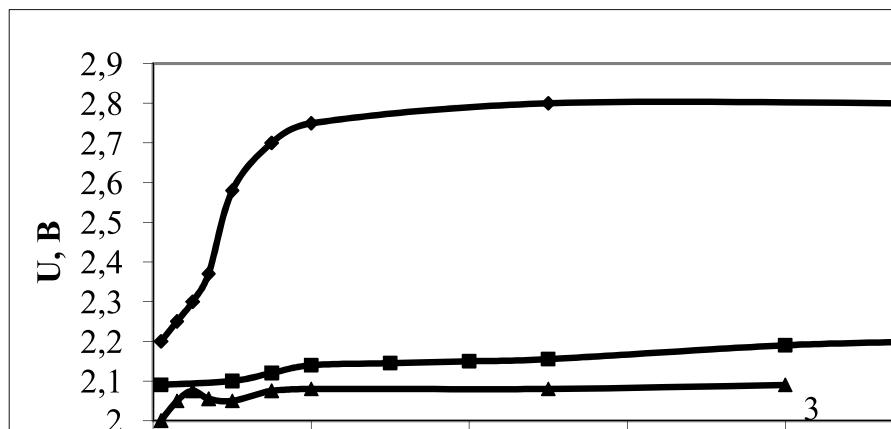


Рисунок 2 – Изменение напряжения электролиза в растворе 1М NaOH с добавлением 0,1 М NH₄Cl на электродах:
1 – анод Ni, катод Ст. 45; 2 – анод Ст. 12Х1МФ, катод Ni;
3 – анод Ni, катод ВТ(6)

Заключение. Тенденции развития мембранныго электролиза с использованием твердых электролитов и каталитически активных электродов на основе ванадиевых сплавов указывают на возможность проведения электролиза в слабощелочных электролитах с содержанием щелочи и хлоридов не более 1 моль, что значительно упрощает технологические процессы подготовки электролитов и их длительность эксплуатации. Кроме того важной также является перспектива замены электродных материалов из платиноидов на более доступные металлами и сплавами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин, Л.Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / Л.Ф Козин, С.В Волков. – Киев: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Коваленко, Ю.И. Электрокатализитические свойства сплавов железа / Ю.И. Коваленко, Е.В. Воронина, Б. И.Байрачный // Вісник НТУ "ХПІ". – Харьків: НТУ "ХПІ", 2012. – № 32. – С. 170–174.
3. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник / Л.И. Антропов. – М: Высшая школа, 1984. – 519 с.
4. Байрачний, Б. І. Перенапруга виділення кисню з лужних розчинів при високих густинах струму/ Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, А.А .Михно // Вісник НТУ "ХПІ". – Харьків: НТУ "ХПІ", 2013. – №47. – С. 153–158.