

Б.И. Байрачный, проф., д-р техн. наук,
Ю.А. Желавская, канд. техн. наук,
А.И. Пилипенко, доцент, канд. техн. наук,
Н.А. Руденко, аспирант, Н.А. Забияка, аспирант
НТУ"ХПИ", Харьков

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

В последнее десятилетие в таких странах, как Канада, США, Россия, Норвегия разработана концепция алюмоводородной энергетики, которая предусматривает использование алюминия и его сплавов для получения водорода. Предложенный метод имеет ряд преимуществ, например, в возможности получения водорода непосредственно на месте потребления, что исключает его транспортировку [1–4].

Использование сплавов алюминия для получения водорода уменьшает его себестоимость по сравнению с щелочным электролизом в 2–3 раза, что в некоторых случаях обуславливает его себестоимость на уровне природного газа. Получение водорода путем растворения алюминиевых сплавов в щелочных и щелочно-хлоридных растворах в ячейках с небольшой производительностью (0,5–1 м³/ч) не требует сложных технологических схем, материало- и энергоемкого обеспечения, имеет высокий уровень экологической безопасности, позволяет эффективно решить проблему утилизации вторичного алюминия [5].

В работе исследованы химическое и электрохимическое растворение сплавов алюминия в электролитах, состав которых приведен в табл. 1. Рабочие электроды изготавливали из шлифованных пластин сплава с рабочей площадью 1–4 см². Поляризационные зависимости получали, используя потенциостат Р-45Х. Вспомогательными электродами служили пластины из стали 12Х1МФ. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Подготовка рабочих электродов заключалась в их химическом обезжиривании, промывке и активации в смеси HNO₃ + H₃PO₄ (1:1). Электролиз в гальваностатическом режиме проводили, используя источник питания Power Supply 15V-15A. Скорость растворения сплава определяли по уменьшению

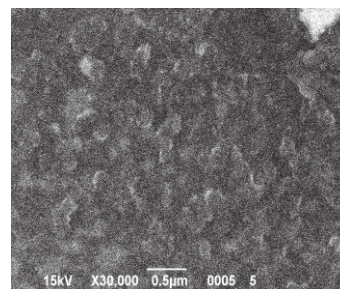
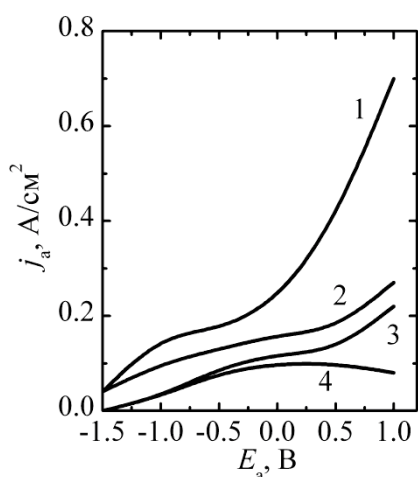
массы электродов и объему выделившегося водорода для фиксированной поверхности и времени растворения.

Таблица 1 – Параметры растворения сплава алюминия АМГв щелочно-хлоридных растворах и выделения водорода

Электролит	Плотность тока		Напряжение, В	Удельный вес		Удельный объем	
	j_a	j_{ao}		m_x	$m_{x+э}$	V_x	$V_{x+э}$
NaOH 1 М	3–4	2,4–2,5	0,2–0,5	0,51	0,8	0,61	0,96
NaOH 2,5 М	4–5	5–8	0,1–0,4	0,55	1,0	0,6	1,2
NaOH 5 М	7–8	6–8	0,3–0,5	1,2	1,4	1,52	1,8
NaOH 1 М + 0,08 М NaCl	4–5	3–4	0,1–0,4	1,2	1,2	1,08	1,44
NaOH 2,5 М + 0,08 М NaCl	5–6	7–9	0,3–0,6	1,11	1,23	1,33	1,48
NaOH 5 М + 0,08 М NaCl	7–10	8–10	0,2–0,5	1,59	1,59	1,91	1,81

Примечания: j_a – плотность тока на поверхности анода, А/дм²; j_{ao} – плотность тока объемная, А/см³; Δm_x – удельный вес химического растворения анода, г/дм²·ч; $\Delta m_{x+э}$ – удельный вес химического и электрохимического растворения, г/дм²·ч; V_x – удельный объем водорода химического растворения, дм³/дм²·ч; $V_{x+э}$ – удельный объем водорода химического и электрохимического растворения, дм³/дм²·ч.

На рис. 1, а показаны анодные потенциодинамические кривые растворения сплава алюминия АМГ в щелочных и щелочно-хлоридных растворах. При введении в раствор 0,08 М NaCl (рис. 1, а, кр.3 и кр.4) предельная плотность тока увеличивается, что обусловлено активирующим действием хлорид-ионов на реакцию окисления алюминия. При увеличении концентрации NaOH до 5 М процесс растворения сплава АМГ характеризуется отсутствием предельной плотности тока и перехода в пассивное состояние (рис. 1, а, кр.1 и кр.2). Аноды из сплава АМГ оксидной пленкой не покрываются, растворяются равномерно, поверхность сплава после растворения показана на рис. 1, б. Состояние поверхности после растворения зависит от распределения примесей и дефектов в сплаве.



a

Б

Рисунок 1 – *a* – анодные поляризационные кривые растворения сплава АМГ в растворах: 1 – 5 М NaOH + 0,08 М NaCl; 2 – 5 М NaOH; 3 – 1 М NaOH + 0,08 М NaCl; 4 – 1 М NaOH. *б* – микрофотография поверхности сплава АМГ после растворения в щелочно-хлоридном растворе

На основе анализа хронопотенциограмм рассчитаны удельные показатели химического (коррозионного) та электрохимического растворения алюминиевого сплава АМГ, а также объемы выделившегося водорода (табл. 1).

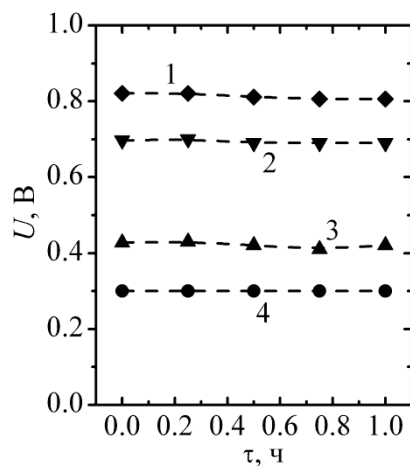


Рисунок 2. – Изменение напряжения на ячейке при $j_a, \text{A/дм}^2$: 1 – 7; 2 – 6; 3 – 4; 4 – 4

При электрохимическом получении водорода с использованием сплавов алюминия наблюдается эффект деполяризации анодного процесса (рис. 2). Эффект заключается в том, что вместо реакции выделения кислорода на аноде происходит растворение алюминиевого сплава, что приводит к снижению напряжения на электролизере. Так для раствора 2,5 NaOH + 0,08 М NaCl напряжение на электролизере при плотности тока 4–7 А/дм² составляет 0,3–0,8 В.

На основе проведенных исследований было установлено, что удельный вес растворения сплава алюминия АМГ зависит от концентрации гидроксида и хлорида натрия, объемной и поверхностной плотности тока растворения анода. Напряжение на электролизере при использовании в качестве анодного деполяризатора сплава алюминия АМГ не превышает 1 В, что в 2,0–2,5 раза ниже по сравнению с промышленным водно-щелочным электролизом, и дает возможность экономить до 50 % электроэнергии. Отсутствие выделения кислорода делает данный процесс более безопасным и позволяет проводить процесс в электролизерах без разделительных элементов (мембран или диафрагм).

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. Шейдлин А.Е. Концепция алюмоводородной энергетики / А.Е. Шейдлин, А.З. Жук // Российский химический журнал. – 2006. – Т.1. – № 6. – С. 105–108.
3. Низовский А.И. Использование вторичного алюминия для получения водорода из воды / А.И. Низовский, С.В. Белькова // Минералогия техногенеза. – 2016. – Т. 17. – С. 118–125.
4. Kandasamy J. Effects of aluminum particle size, galinstan content and reaction temperature on hydrogen generation rate using activated aluminum and water / J. Kandasamy, C. Christian, G. Iskender // Energy and Power Engineering. – 2015. – No. 7. – P. 426–432.
5. Патент на винахід № 115711 Україна, МПК С25В 1/04 (2006.01), С25В 1/10 (2006.01), С01В 3/02 (2006.01), С01В 3/04 (2006.01). Спосіб електросинтезу водню з анодним деполяризатором / Байрачний Б. І., Майзеліс А. О., Байрачний В.Б., Тульський Г.Г., Желавська Ю.А.; заявник та патентовласник НТУ "ХП". – № а201602848; заяв. 21.03.2016; опубл. 11.12.2017, Бюл. № 23.