

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИЗНОШЕННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПАР ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ОАО «УРАЛХИММАШ» ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ТУРБОГЕНЕРАТОРОВ ТЭЦ, ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЖИРОВ

Одним из возможных путей снижения стоимости электролитического особо чистого водорода, является разработка и использование в электролизерах новых модифицированных электродных материалов. Базовыми электродными материалами для современных щелочных электролизеров повышенной мощности производства ОАО «Уралхиммаш» (РФ), Де-Нора (Италия), Зданский-Лонца (Швейцария), Де-маг (Германия), Norsk Hydro Electrolysers (Норвегия), Stuart Energy Systems (Бельгия), Teledyne Inc. (США) являются стальные основы с каталитически активными покрытиями, ресурс которых ограничен. Наиболее эффективные из них – это наноструктурные покрытия гальваническим никелем, никелем с повышенным содержанием серы, молибденом, кобальтом, композиционные покрытия на их основе.

В Республике Беларусь эксплуатируется более 35 электролизеров производства ОАО «Уралхиммаш» различных модификаций на предприятиях «БЕЛЭНЕРГО», РУП НПО «Интеграл», ОАО «БЭЛЗ», «Гомельский жиркомбинат» и др., износ которых достигает более 60%. Разработка технологии восстановления электродных пар, как основных функциональных элементов щелочных электролизеров, более эффективных и безопасных разделительных диафрагм позволит восстановить и продлить ресурс работы электролизного оборудования и снизить энергопотребление более чем на 20%.

С целью электролитического восстановления изношенных электродных пар электролизного оборудования серии СЭУ, ФВ производства РФ ОАО «Уралхиммаш» и с учетом возможностей предприятий РБ, имеющих гальваническое производство, проведены исследования нанесения электрокаталитически активных никель- и никель-серо-содержащих, в том числе композиционных покрытий на стальные основы. Получены и исследованы гальванические покрытия никелем толщиной от 5 до 30 мкм, нанесенные на стальную основу из различных типов промышленных и разработанных электролитов никелирования.

Композиционные электролитические покрытия (КЭП) $\text{H-Ni} \cdot 120/10$, $\text{H-Mo} \cdot 50/10$ наносились на стальную основу в виде серо-содержащей никелевой матрицы толщиной до 30 мкм с включениями

механоактивированного грубодисперсного никелевого Ni-120/10 и молибденового Mo-50/10 порошка с высокой дефектностью. Измельчение порошков никеля, молибдена осуществлялось на планетарной мельнице марки «Pulverizette 6» фирмы Fritsch в реверсивном режиме со скоростью вращения 600 об/мин, с использованием стальных шариков диаметром 8 мм, массой 2 г. Наиболее равномерное распределение дисперсной фазы по поверхности электрода достигалось при интенсивном гидродинамическом режиме и расположении катода по касательной к потоку электролита.

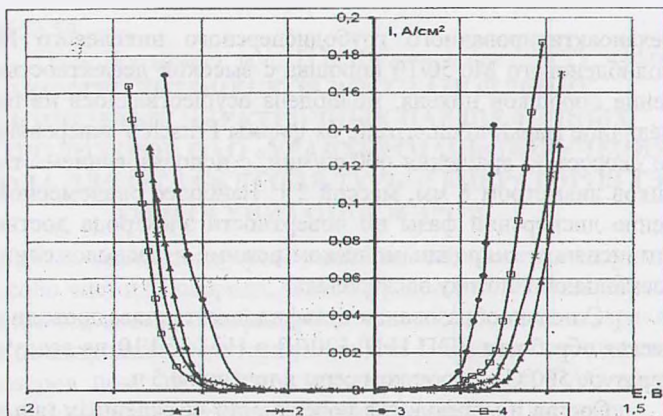
С целью образования сульфидов металлов, проводилась термическая обработка КЭП H-Ni-120/10 и H-Mo-50/10 на воздухе при температуре 500°C с порошком серы в течение 0,5 ч.

Состав и морфология поверхности осажденных гальванопокрытий определялись методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным химическим анализом с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Электрокаталитические свойства гальванических никелевых покрытий по отношению к водородной и кислородной реакции существенно зависят от содержания серы. Ввиду ограниченных сведений о роданидном электролите никелирования и отсутствии опыта его использования на промышленных предприятиях оптимизировался его состав и основные технологические параметры нанесения покрытий с повышенным содержанием серы.

Проведенные исследования показали, что наиболее низкую электрокаталитическую активность при выделении водорода проявляет никелевая фольга, затем покрытие гальванического никеля, полученное из весьма распространенного в настоящее время сульфатно-хлоридного электролита никелирования с блескообразующими добавками RADO. Установлено, что наиболее эффективны добавки RADO-1, RADO-5M при совместном присутствии.

На рисунке 1 приведены гальваностатические ПК, характеризующие электрокаталитическую активность гальванического никеля, полученного из различных электролитов.

Наиболее высокую электрокаталитическую активность при выделении водорода и кислорода проявляют покрытия, полученные из оптимизированного состава роданидного электролита. Если для покрытий никеля, полученных из типовых электролитов содержащих соответственно добавки 1,4-бугиндиола и др., тиомочевины, RADO, перенапряжение выделения водорода увеличивается, то кислородное перенапряжение снижается при одних и тех же плотностях тока.



покрытия никелем из сульфатно-хлоридного электролита: 1 – с 1,4-бутиндиолом, 2 – без добавок, 3 – роданидный электролит, 4 – с добавками RADO; температура - 20°C

Рисунок 1 - Катодные и анодные гальваностатические ПК выделения водорода и кислорода в 25% KOH

Результаты вольтамперометрических исследований указывают на участие в электродных процессах сульфидов никеля, преимущественно Ni_3S_2 , увеличивающих адсорбционную способность и электрокаталитическую активность электрода при выделении водорода. Методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным химическим анализом установлено, что никелевые покрытия, полученные из роданидного электролита никелирования, содержат до 5,5% серы. Среднее содержание серы для покрытий никеля из электролита с добавками 1,4-бутиндиола на отдельных глобулах достигает максимум 2%, в сульфидированных КЭП до 30%.

Методом вольтамперометрии с задержкой потенциала установлено, что полученные гальванопокрытия никеля из роданидного электролита обладают аномально высокой относительной водородосорбционной емкостью (ВСЕ) от 0,07 до 0,15 масс.%, рассчитанной на всю толщину покрытия. Добавка сахарина в электролит в количестве 1,0 г/л устраняет внутренние напряжения в покрытии, способствует формированию фронта роста слоев катодного осадка и образованию ячеистой субструктуры. Оптимальными с точки зрения структуры, ВСЕ, электрокаталитической активности являются покрытия, полученные из роданидного электролита при плотностях тока 0,5–0,8 А/дм².

Существенное снижение катодного перенапряжения наблюдается на КЭП Н-Ni-120/10. Образование поверхностных оксидов на никеле при анодной поляризации происходит за счет адсорбции кислоро-

да, гидроксид-ионов при потенциале 0,1 В. При анодной поляризации электрода от 0,2 до 0,9 В на поверхности образуются фазовые слои $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Окисление низших оксидов никеля до высших приводит к образованию сложных смесей, содержащих Ni^{3+} , Ni^{4+} , являющихся полупроводниками *n*-типа. Межфазная граница КЭП обладает высокой поверхностной энергией, способностью к протеканию процессов диффузии, растворению, перемещению микрочастиц, в особенности атомарного, молекулярного водорода. Эти особенности композиционных электролитических покрытий могут наиболее выразительно проявляться, с точки зрения электрокаталитической активности, коррозионных свойств, наводораживания, в процессе катодного выделения водорода. Для исследуемых КЭП и гладких гальванических покрытий никелем получены изостеры адсорбции-десорбции водорода, определен фактор энергетической неоднородности поверхности, указывающий на ее высокую дефектность. Величина фактора неоднородности поверхности достигала 15,2 при адсорбции и 26,4 при десорбции водорода. Возрастание энергии активации для катодного процесса от 16,9 кДж/моль при потенциале -0,4 В до 47,3 кДж/моль при -1,2 В также указывает на высокую дефектность и энергетическую неоднородность поверхности полученных КЭП.

В результате термического сульфидирования композиционного покрытия Н-Мо-50/10 перенапряжение выделения водорода в 25% КОН снизилось более чем на 0,1 В при 0,1 А/см², однако при анодной поляризации наблюдается активное растворение молибдена в покрытии. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что на основе малоуглеродистой стали путем электролитического осаждения никельсеросодержащих покрытий могут быть получены электрокатализаторы, по активности приближающиеся к дорогостоящим никелевым поверхностным скелетным катализаторам, а общее снижение энергозатрат при электролизе может достигать 18% и более.

УДК 661

И.Г. Дьяков, канд. техн. наук; А.Р. Наумов, доц., канд. хим. наук
(КГУ им. Н.А. Некрасова, г. Кострома)

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

Анодный электролитный нагрев (АЭН) представляет собой один из видов скоростной электрохимико-термической обработки, при которой анод-деталь, имея размеры много меньшие катода, при наложении на систему постоянного напряжения в диапазоне от 150 до 300 В разогревается до температур 450–1050 °С [1]. Достижение таких темпера-