

УДК 621.78.181

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

Б. І. БАЙРАЧНИЙ, С. Г. ЖЕЛАВСЬКИЙ, А. О. МАЙЗЕЛІС, О. В. ВОРОНІНА

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Досліджено корозійну поведінку електродних матеріалів у водно-лужному електролізі за широкого інтервалу концентрацій електролітів та різної природи електродів. Виявлено, що використання сталевих матеріалів з невеликим вмістом (0,1...0,3%) домішок хрому та ванадію підвищує корозійну тривкість електродів, зменшує розчинення заліза сталевих анодів. Використання анодів зі сплавів алюмінію та цинку супроводжується їх розчиненням, що дає можливість завдяки деполяризації анодного процесу унеможливити виділення кисню за механізмом водневої деполяризації і суттєво спрощує технологію електросинтезу водню, зменшує матеріальні та енергетичні витрати на електроліз.

Ключові слова: *корозія, електросинтез, деполяризація, електрохімічний захист, воднева перенапруга.*

У сучасній водневій енергетиці важливу роль відіграють електродні матеріали, які використовують у водно-лужному електролізі. У промислових електролізерах катодами служать вуглецеві сталі, а анодами – нікельовані вуглецеві сталі. В умовах електролізу на анодах, крім виділення кисню в лужних розчинах, відбувається часткове розчинення заліза з утворенням феритних іонів за реакціями



Іони HFeO_2^- під час електролізу дифундують через діафрагми в катодні камери, відновлюються на катодах у вигляді дендритних оксидів феруму, змінюють стан поверхні катодів, що впливає на електрохімічні параметри виділення водню (робочу густину струму та перенапругу виділення H_2). Рівноважному потенціалу переходу заліза в феритні іони, згідно з діаграмою Пурбе [1, 2], відповідає рівняння

$$E = 0,493 - 0,088 \text{ рН} + 0,0295 \lg a_{\text{HFeO}_2^-}.$$

Для рН 14, в інтервалі концентрацій HFeO_2^- 10^{-4} ... 10^{-5} mol/dm³, рівноважний потенціал змінюється $E_p = (-0,797$... $-0,827)$ V, а через анодну поляризацію реальний потенціал анода досягає $E = (1$... $1,5)$ V, а катода – $E = (-0,7$... $-1)$ V.

Крім того, під час експлуатації електролізерів на анодах та катодах відбувається корозійне руйнування сталевих електродів внаслідок контакту з матеріалами струмовідводів та деталями конструкцій з таких металів, як мідь, олово, нікель та цинк. З урахуванням цього, під час вивчення електролізу води актуальними є дослідження електрохімічної поведінки анодних та катодних матеріалів, у яких відсутні процеси утворення феритів та корозії, з можливим внесенням в анодні та катодні камери міді, олова та цинку. До таких матеріалів, в першу чергу, слід віднести сплави заліза, леговані хромом, нікелем, ванадієм, молібденом та, наприклад, сталь 12Х1МФ.

Аналіз фізико-хімічних властивостей сталі 12Х1МФ та сплавів АМЦ свідчить, що хромованадієва сталь проявляє підвищену корозійну тривкість в агре-

сивних лужно-хлоридних та лужно-сульфатних електролітах у широкому інтервалі їх концентрацій та температур. Фазовий склад цієї сталі включає α -залізо, в якому присутні карбіди хрому $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$, ванадію та молібдену $(\text{VMo})\text{C}$ [3].

До матеріалів, які забезпечують деполяризацію анодної реакції через високі негативні потенціали, належать сплави алюмінію та цинку (АМЦ, ЦАМ). У лужних розчинах на цих матеріалах потенціали анодних процесів є негативнішими порівняно з потенціалами виділення кисню, що дає змогу виконувати електроліз води за напруги 0,1...1 V без виділення кисню. Вивчення таких реакцій є перспективним у практичному електролізі [4].

Методика експериментів. Вивчали електрохімічну та корозійну поведінку сталі 12Х1МФ та сплаву АМЦ (96,35...99% Al, 1...1,5% Mn) в умовах електролізу води в лужно-хлоридних та лужно-сульфатних розчинах, які широко використовують в електрохімічних процесах.

Досліджували на зразках зі сталі 12Х1МФ, механічно обробленими до 6–7 класу чистоти, знежиреними та хімічно полірованими в концентрованій фосфатній кислоті за $t = 140...150^\circ\text{C}$.

Корозійні випробування виконані ваговим методом з визначенням швидкості корозії за десятибальною шкалою корозійної тривкості в розчинах NaOH (20 g/dm^3) з домішками NaCl та $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$ та 20 g/dm^3 відповідно. Випробовували за температури $18...20^\circ\text{C}$ упродовж 720 h. Для порівняння визначали швидкість корозії вуглецевої сталі в стандартному розчині водно-лужного електролізу.

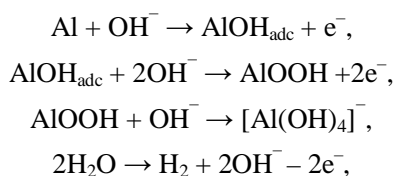
Електрохімічні дослідження виконані на аналогічних електродах з використанням програмованого імпульсного джерела струму RS-485 в мембранних та бездіафрагмових електролізерах в статичних та динамічних умовах електролізу з фіксацією потенціалів, сили струму, кількості електрики на електроліз та об'єму отриманого водню. На анодах з алюмінієвого сплаву АМЦ визначали параметри анодних реакцій за негативного диференц-ефекту, які включали загальну кількість отриманого водню завдяки хімічному та електрохімічному розчиненню алюмінію.

Результати та їх обговорення. Наведено (див. таблицю) результати корозійних випробувань, які свідчать, що корозія на сталі 12Х1МФ відбувається швидше в розчинах NaOH з домішками хлориду натрію, ніж з домішками сульфату натрію.

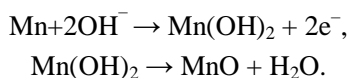
Максимальну швидкість корозії спостерігали на вуглецевій сталі, яку використовують в технічному електролізі води. Її зменшення на сталі 12Х1МФ відбувається через дію домішок хрому та ванадію в сталі, які утворюють оксидні та карбідні сполуки хрому, ванадію і молібдену. Ці сполуки за контакту з електролітом суттєво знижують швидкість корозії з водневою деполяризацією через їх хімічну тривкість у лужних розчинах [4, 5].

Корозія при $\text{pH} > 12$ на сплаві АМЦ відбувається з великою швидкістю внаслідок хімічної взаємодії алюмінію з електролітом і супроводжується виділенням водню та утворенням алюмінатних сполук і оксиду мангану за реакціями:

на сплаві АМЦ:



на мангані:



Корозійні випробування сталі 12Х1МФ

Склад розчину		Швидкість корозії, А/см ²	Глибинний показник К, mm/year	Бал
Сполуки	Концентрація, g/dm ³			
NaOH NaCl	20 1	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,083	5
NaOH Na ₂ SO ₄	20 1	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,008	3
NaOH NaCl	20 10	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,74	6
NaOH Na ₂ SO ₄	20 20	$7,01 \cdot 10^{-5}$	0,09	5
NaOH* NaCl	300 1	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,048	6
Na ₂ SO ₄	20	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,23	5
NaCl	20	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	6

* Корозію визначали на вуглецевій сталі 20.

Результати дослідження швидкості корозії сплаву АМЦ в розчині NaOH (20 g/dm³) з NaCl (1 g/dm³) за температур 20...25°C свідчать, що вона дорівнює $i = 2,8 \cdot 10^{-3}$ А/см² і протікає головню з водневою деполяризацією.

Підтвердженням такої характеристики електродних матеріалів є визначені анодна та катодна поведінки цих матеріалів у лужних електролітах з домішками хлоридів та сульфатів.

Показано (рис. 1) анодні гальваностатичні залежності електродів зі сплаву АМЦ, сталей 20 та 12Х1МФ в лужно-хлоридному розчині. Вони свідчать про те, що аноди зі сплаву АМЦ (крива 1) в діапазоні густин струму 5...30 mA/cm² знаходяться в активному стані з негативним значенням потенціалів $E = -1 \dots -0,1$ V.

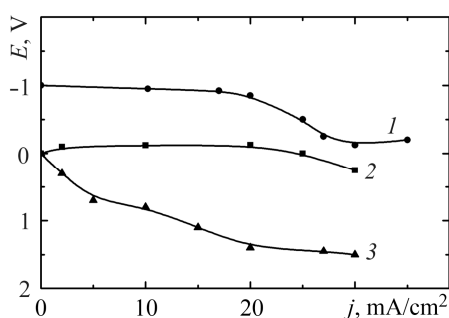


Рис. 1. Анодні вольтамперні залежності в розчині NaOH (20 g/dm³) + NaCl (10 g/dm³) на сплаві АМЦ (1), сталі 12Х1МФ (2) та сталі 20 (3).

Fig. 1. Anode current-voltage dependences in NaOH (20 g/dm³) + NaCl (10 g/dm³) solution on Al-Mn alloy (1), chrome-vanadium steel (2) and steel 20 (3).

Через негативний диференц-ефект на аноді виділяється водень, а іони алюмінію переходять у розчин. За наявності іонів Cl⁻ та SO₄²⁻ в електроліті руйнується захисна плівка за анодної поляризації. Вказані іони або переводять плівку у розчинний стан (внаслідок хімічної реакції), або, адсорбуючись на поверхні металу, полегшують анодне розчинення (діють електрохімічно). У лужно-сульфатних та лужно-хлоридних розчинах відбуваються аналогічні процеси. Електроди з хромованадієвої сталі (крива 2) за таких густин струму мають незначну зміну потенціалів, а потенціали сталевих електродів зміщуються в позитивну область до $E = 1,5$ V. За густин струму вищих за 10 mA/cm² на таких анодах виділяється кисень. Наведені залежності у напівлогарифмічних координатах не мають ліній-

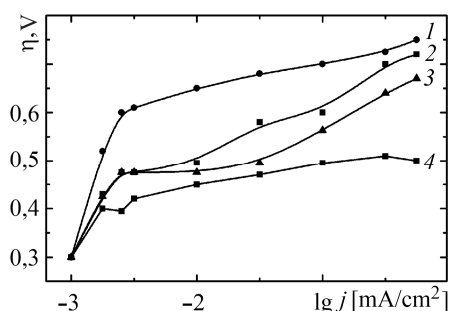
них ділянок, що свідчить про складний механізм анодної реакції, зумовленої не тільки іонізацією електродів, а також утворенням сполук та дифузійними процесами у прианодному шарі [6].

На катодних поляризаційних залежностях у інтервалах густин струму $1 \dots 30 \text{ mA/cm}^2$ потенціали сталі 20 та сплаву АМЦ змінюються порівняно зі стаціонарними значеннями до $E = -1,5 \dots -1,82 \text{ V}$, потенціали сталі 12Х1МФ та нікелю на $150 \dots 200 \text{ mV}$ менші. Заданій густині струму відповідає стабільний потенціал електрода. Поверхня катодів, за винятком сплаву АМЦ, не змінюється.

У напівлогарифмічних координатах на кривих катодної поляризації цих електродів відтворюються лінійні ділянки (рис. 2), які свідчать про електрохімічну природу перенапруги η катодної реакції, зумовленої відновленням води [6]. На хромованадієвій сталі перенапруга виділення водню менша порівняно з вуглецевою сталлю, що зумовлено каталітичною дією карбідів ванадію та молібдену, присутніх на поверхні катодів [7].

Рис. 2. Катодні напівлогарифмічні залежності поляризації на електродах зі сплаву АМЦ (1); сталі 20 (2); сталі 12Х1МФ (3); Ni (4).

Fig. 2. Cathode semi-log polarization dependences on electrodes: Al-Mn alloy (1); steel 20 (2); chrome-vanadium steel (3); Ni (4).



Наведені експериментальні результати свідчать про переваги катодних матеріалів з хромованадієвої сталі в лужному електролізі води. Вони зумовлені підвищенням її корозійної тривкості та низькою перенапругою виділення водню [8].

На рис. 3 подані результати довгострокових випробувань електродних матеріалів зі сплавів АМЦ, сталі 20 та сталі 12Х1МФ в лужних розчинах з домішками хлоридів та сульфатів.

Рис. 3. Зміна напруги електролізу води з використанням катодів: 1, 2 – сталь 20, 3, 4 – сталь 12Х1МФ; анодів: 5, 6 – сплав АМЦ у розчинах: 1, 3, 5 – NaOH (20 g/dm^3) + NaCl (1 g/dm^3); 2, 4, 6 – NaOH (20 g/dm^3) + Na₂SO₄ (1 g/dm^3).

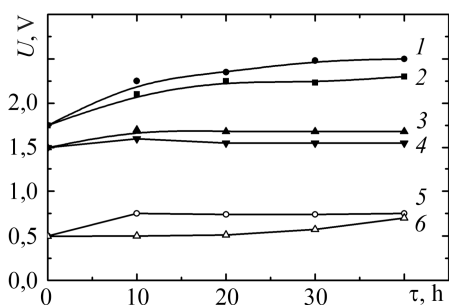


Fig. 3. Change of water electrolysis voltage using cathodes: 1, 2 – steel 20, 3, 4 – chrome-vanadium steel; anodes: 5, 6 – Al-Mn alloy in solutions: 1, 3, 5 – NaOH (20 g/dm^3) + NaCl (1 g/dm^3); 2, 4, 6 – NaOH (20 g/dm^3) + Na₂SO₄ (1 g/dm^3).

Найвищу напругу електролізу за густин струму 30 mA/cm^2 спостерігали на електродах з вуглецевої сталі (рис. 3, крива 2). На електродах зі сталі 12Х1МФ вона зменшується на $0,3 \dots 0,5 \text{ V}$ (крива 4). За використання АМЦ як анодів, а сталі 12Х1МФ як катодів, напруга електролізу знижується до $0,5 \dots 0,7 \text{ V}$ (криві 5 і 6) через негативні значення потенціалів анодів у лужних розчинах. Замість виділення кисню внаслідок деполізації анодної реакції реалізується розчинення алюмінію, яке супроводжується виділенням водню. Завдяки використанню алюмінієвих анодів можна здійснювати електроліз води в бездіафрагмових електролізах.

рах, в яких водень виділяється на катодах та анодах, що дає змогу суттєво зменшити енергетичні витрати.

ВИСНОВКИ

На основі досліджень корозійної поведінки електродних матеріалів у водно-лужному електролізі визначено швидкість корозії вуглецевої сталі та хромованадієвої 12Х1МФ в лужних розчинах з домішками хлоридів та фосфатів. Визначені електрохімічні параметри анодних та катодних реакцій на вуглецевій, хромованадієвій сталях та сплаві АМЦ в умовах електролізу води. Показано зменшення перенапруги виділення водню на катодах зі сталі 12Х1МФ та анодного процесу за використання сплаву АМЦ як анода. Розраховано швидкість та глибинний показник корозії сталей 20 та 12Х1МФ у лужному середовищі, що містить сульфат або хлорид іони. Сталь 12Х1МФ є корозійно тривкішою у цьому середовищі порівняно зі сталлю 20, а сплав АМЦ хімічно взаємодіє зі сполуками електроліту з утворенням водню. Виявлені зміни напруги електролізу зумовлені електрохімічною поведінкою електродних матеріалів, які дають змогу зменшити матеріальні та енергетичні витрати на електроліз.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионное поведение электродных материалов в водно-щелочном электролизе в широком интервале концентраций электролитов и для различной природы электродов. Выявлено, что использование стальных материалов с небольшим содержанием (0,1...0,3%) примесей хрома и ванадия повышает коррозионную стойкость электродов, уменьшает растворение железа стальных анодов. Использование анодов из сплавов алюминия и цинка сопровождается их растворением, что дает возможность благодаря деполаризации анодного процесса исключить выделение кислорода по механизму водородной деполаризации и существенно упрощает технологию электролиза водорода, уменьшает материальные и энергетические затраты на электролиз.

SUMMARY. Corrosion behavior of electrode materials in alkaline water electrolysis in a wide range of electrolyte concentrations and for various electrode natures was investigated. It is revealed that use of steel materials with a small content (0.1...0.3%) of chromium and vanadium impurities increases the corrosion resistance of electrodes and reduces the dissolution of iron of steel anodes. The use of aluminum and zinc alloys anodes is accompanied by their dissolution. This fact makes it possible (due to the depolarization of anode process) to exclude the oxygen evolution by the mechanism of hydrogen depolarization, substantially simplifies the technology of electrochemical hydrogen synthesis, reduces material and energy costs for electrolysis.

1. *Загальна та неорганічна хімія* / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. – К.: Пед. преса, 2000. – Ч. 2. – 784 с.
2. *Справочник химика*. – М.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1004 с.
3. *Смирнов А. Н.* Исследования микроструктуры и фазового состава стали 12Х1МФ после длительной эксплуатации // Вестн. Кузбасск. госуниверситета. – 2004. – № 2. – С. 67–72.
4. *Технічна електрохімія: хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин* / Б. І. Байрачний, Г. Г. Тульський, В. В. Штефан, І. А. Токарєва. – Харків: Вид-во "Підручник НТУ "ХПИ", 2016. – 272 с.
5. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
6. *Environmentally assisted "in-bulk" steel degradation of long term service gas trunkline* / Н. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyulnyk et al. // Eng. Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624–632.
7. *Козин Л. Ф., Волков С. В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. думка, 2006. – 776 с.
8. *Горынин Н. В., Тимофеев Б. Т.* Старение материалов оборудования атомных электростанций после проектного ресурса // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 2. – С. 13–27.

(*Gorynin I. V. and Timofeev B. T.* Aging of materials of the equipment of nuclear power plants after designed service life // Materials Science. – 2006. – 42, № 2. – P. 155–169.)

Одержано 02.02.2017