

У статті наведено результати вимірювань електрокінетичного ζ -потенціалу частинок у дисперсних системах, до яких відносяться ґрунти. Показано, що значення ζ -потенціалу різних глинистих зразків і розрахункові величини дуже добре корелюють між собою, що підтверджує коректність і правильність уявлень про величини та методику розрахунку електроповерхневих потенціалів. Запропоновано опис фізико-хімічних процесів, що відбуваються при фільтрації води схилами, укосам насипів або виїмок, які призводять до появи розтягувальних напружень і руйнування, таким чином, ґрунтових масивів.

Ключові слова: електрокінетичний потенціал, електроповерхневий потенціал, потенціал течії.

The results of measurements of the ζ -electrokinetic potential particles in disperse systems are given. It is shown that the value ζ -potential of different clay samples and the calculated values correlate very well with each other. It confirms the correctness and accuracy of the magnitude and the method of calculation electrosurface potentials. A description of the physicochemical processes occurring during the filtration of water on the slopes or slopes of embankments or recesses are given. It is leading to the appearance of tensile stresses and destruction ground arrays.

Keywords: zeta potential, surface electrical potential, the potential of the current.

УДК 621.357.12

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПІ",

А.Г. ТУЛЬСЬКА, асп., НТУ "ХПІ",

А.А. МИХНО, магістрант, НТУ "ХПІ", **О.М. БОРСУК**, асп., НТУ "ХПІ"

ПЕРЕНАПРУГА ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ВИСОКИХ ГУСТИНАХ СТРУМУ

Досліджено кінетику виділення кисню при водно-лужному електролізі, вивчено вплив матеріалу анода, концентрації електроліту і температури на вольтамперні характеристики. Суттєвий вплив на кінетику виділення кисню з лужних розчинів має зміна складу оксиду поверхневого шару металу аноду, яка відбувається під дією поляризації аноду. Найбільш перспективними для застосування у якості матеріалу аноду для роботи при високих густинах струму є нікель, кобальт та хромонікелева сталь.

Ключові слова: електроліз води, анод, кисень, густина струму, перенапряга

Анодний процес виділення кисню з лужних розчинів в області високих густин струму досліджено недостатньо. Тільки в окремих роботах [1 – 4] розглянута кінетика виділення кисню на нікелевих анодах при густині струму до $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

© Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, А.А. Михно, О.М. Борсук, 2013

Дуже суперечливі літературні відомості про величину перенапруги кисню навіть з області густин до $0,3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Різниця в його значеннях досягає у різних авторів $0,2\dots 0,4 \text{ В}$ [2 – 4].

Тому виникла необхідність дослідити процес виділення кисню на нікелі і легованій сталі в широкому діапазоні густин струму ($0,01\dots 50,0 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) в умовах, близьких до промислового електролізу води.

Методика дослідження. Використовували дротові електроди з робочою поверхнею $0,0125$ і $0,0314 \text{ см}^2$. Поверхня дротового електрода не піддавалася додатковій механічній обробці. Перед дослідженням анод поляризували струмом $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ протягом години. Поляризаційні залежності знімали як від великих густин струму в бік малих, так і навпаки. Омичну складову компенсували або заміряли і віднімали.

Для визначення перенапруги виділення кисню рівноважні потенціали кисневого електрода розраховували так само, як і в [4].

Експериментально значення рівноважних потенціалів кисневого електрода знаходили, віднімаючи з величини ЕРС воднево-кисневого елемента значення рівноважних потенціалів водневого електрода, заміряних в умовах експерименту.

Результати та їх обговорення. Отримані поляризаційні залежності на платині, нікелі, 12Х18Н10Т і кобальті (рис. 1) у 7 М КОН при температурі 293 К , показують, що вони мають три ділянки з різним нахилом кривої. Хід залежності на платині дещо відрізняється від залежності на інших металах.

На першій ділянці вони ідентичні і описуються рівнянням Тафеля:

на нікелі:

$$\eta_a = 0,380 + 0,065 \lg j_a$$

на 12Х18Н10Т:

$$\eta_a = 0,400 + 0,070 \lg j_a$$

на кобальті:

$$\eta_a = 0,330 + 0,055 \lg j_a .$$

З урахуванням знайдених коефіцієнтів шорсткості дротяних електродів ($K_{ш} = 8,5 - 10,5$) істинні значення коефіцієнтів "а" рівняння Тафеля будуть більше і рівні для нікелю $0,45$ і для 12Х18Н10Т $0,47 \text{ В}$.

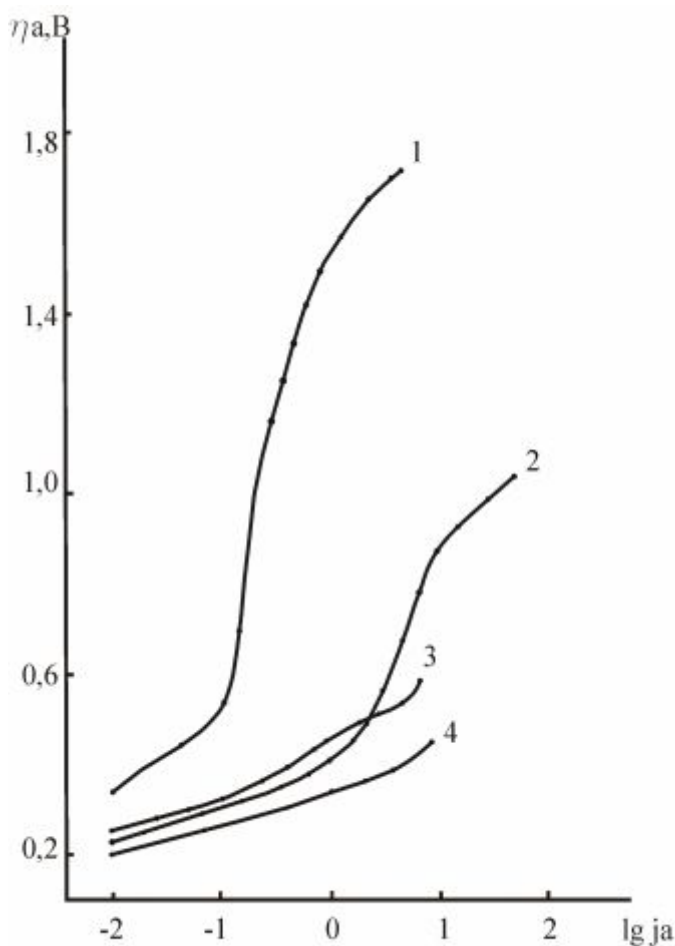


Рис. 1 – Поляризаційні залежності виділення кисню у розчині 7 М КОН на різних матеріалах: 1 – Pt, 2 – Ni, 3 – 12X18H10T, 4 – Co.

перенапруги кисню від логарифма густини струму на 12X18H10T зберігається в розчинах з концентрацією гідроксиду калію 1,0–10 моль·дм⁻³ (рис. 2).

У всіх розчинах в області перенапруг до 0,4 В спостерігається прямолінійна ділянка з нахилом, близьким до $\frac{2,3RT}{F}$.

З підвищенням концентрації КОН в розчині з 1,0 до 7,0 моль·дм⁻³ знижується перенапряга виділення кисню при однаковій густині струму, що узгоджується з даними для кобальтового ефект-рода. При більш високих концентраціях КОН спостерігається підвищення перенапруги. Характер даної залежності в концентрованих розчинах гідроксиду калію однаковий для перенапруги виділення кисню і водню.

При перенапрузі більшій за 0,6 В в діапазоні густин струму 8...50 А·см⁻² в розчинах з концентрацією 5 – 10 моль·дм⁻³ спостерігається ще одна тафе-

На платині перша прямолінійна ділянка відповідає рівнянню $\eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$.

Отримані значення перенапруги виділення кисню узгоджуються з результатами робіт [1, 2], але трохи нижче результатів [3]. Ймовірно, відмінність обумовлена підготовкою поверхні перед випробуванням. У наших дослідженнях механічна обробка поверхні дроту не здійснювалась.

Крім того, в [3] відзначається ще одна прямолінійна ділянка при малих густинах струму (<10 А·см⁻²). Цю область ми не досліджували.

На другій ділянці спостерігається різке зростання перенапруги кисню, яке відзначено і в роботах інших дослідників.

Загальний вид залежності

левська ділянка електрохімічного контролю виділення кисню, що описується рівняннями:

$$- \text{для } 5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$$

$$- 7 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$$

$$- 10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a.$$

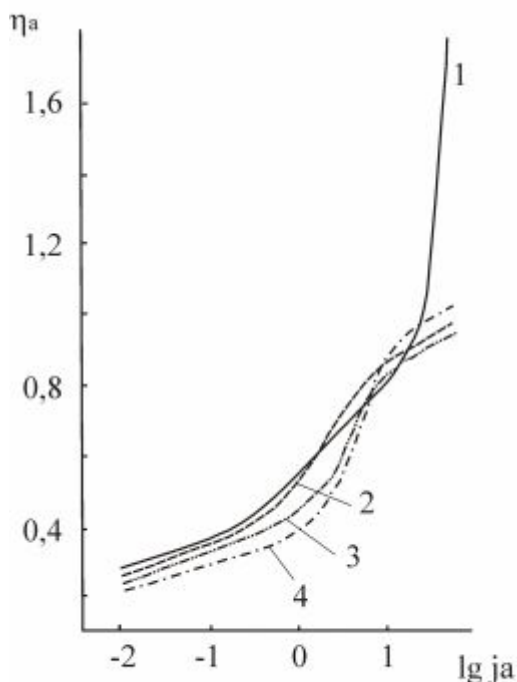


Рис. 2 – Поляризаційні залежності виділення кисню в розчинах KOH різної концентрації (моль·дм⁻³): 1 – 1,0; 2 – 10, 3 – 5,0; 4 – 7,0.

Наведений вплив температури спостерігається на перехідній ділянці і в області другої прямолінійної ділянки при високих густинах струму.

Наведені кінетичні залежності найбільше узгоджуються з механізмом виділення кисню на кобальті, запропонованому Красильщиковим. У відповідності з яким лімітуючою є стадія розряду гідроксид іонів.

Однак ця стадія не пов'язана з оксидами кобальту і не пояснює змін складу на поверхні електроду.

В області потенціалів вище за 0,7 В були зафіксовані зміни складу оксидного шару металевих електродів.

Так, на нікелевому електроді кількість NiO₂ збільшується, а Ni₂O₃ – зменшується, що призводить до гальмування виділення кисню та росту перенапруги.

У розчині 1М KOH, при високих густинах струму, спостерігається аномальний хід залежності, що виражається у досягненні граничної густини струму, величина якої знаходиться близько 20 А·см⁻². Імовірно, граничний струм обумовлений дифузійними обмеженнями по OH⁻.

Вплив температури досліджено на нікелевому аноді в 7 М KOH. Підвищення температури збільшує протяжність першої прямолінійної ділянки. При цьому величина коефіцієнта "b" знаходиться в межах 0,065...0,070 В.

Значення температурного коефіцієнта $\frac{d\eta}{dT}$ для прямолінійної ділянки становить 1,...1,5 мВ.

Найбільш значний вплив температури спостерігається на перехідній ділянці і в області другої прямолінійної ділянки при високих густинах струму.

Зі зростанням перенапруги вище за 0,85 В лімітуючою стадією стає стадія приєднання першого електрону. На що вказує друга лінійна ділянка з нахилом, що дорівнює 0,14...0,15 В.

Такий нахил характерний для $b = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F}$.

Таким чином, при збільшенні анодної поляризації в широкому діапазоні відбувається зміна стану поверхні електроду, що призводить до гальмування перебігу процесу виділення кисню за участю поверхневих оксидів матеріалу аноду і як наслідок – до зміни механізму.

Наведені результати свідчать, що найбільший практичний інтерес для використання у якості анодів при воднолужному електролізі являють метали, які здатні утворювати оксиди змінного ступеню окислення при потенціалах більш позитивних за рівноважний потенціал виділення кисню. На таких матеріалах (Ni, Co) виділення кисню відбувається з низькою перенапругою. При цьому оксид вищого ступеня окислення повинен мати здатність розкладатися з виділенням кисню. Нікель, кобальт, хромонікелева сталь, пов'язані з анодними матеріалами такого типу, мають відносно низьку перенапругу виділення кисню (0,2...0,4 В) в широкому діапазоні густини струму від 100 до 20000 А·м⁻², що має важливе значення для вирішення питань інтенсифікації електролізу води.

На поверхні металу, що вкритий оксидами вищого ступеню окислення (Pt) анодний процес перебігає з високою перенапругою.

Висновки.

Суттєвий вплив на кінетику виділення кисню з лужних розчинів має зміна складу оксиду поверхневого шару металу аноду, яка відбувається під дією поляризації аноду.

Найбільш перспективними для застосування у якості матеріалу аноду для роботи при високих густинах струму є нікель, кобальт та хромонікелева сталь.

Які в широкому діапазоні густини струму від 100 до 20000 А·м⁻² мають відносно низьку перенапругу виділення кисню (0,2...0,4 В).

Список літератури: 1. *Антропов Л.І.* Технічна електрохімія: підручник / *Л.І. Антропов.* – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 2. *Кубрак П.Б.* Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / [*П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, С.А. Жданок*] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2010. – № 3. – С. 5 – 9. 3. *Дроздович В.Б.* Электрокатали-

тические свойства композиционных электродных материалов на основе никеля при получении водорода / [В. Б. Дроздович, С. А. Жданок, П. Б. Кубрак, С. А. Филатов] // Физические проблемы водородной энергетики: III Всерос. конф., 20-22 нояб. 2006 г.: сборник тез. – С-Пб.: Из-во политех. ун-та, 2006. – С. 20 – 21. 4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 204 с.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 621.357.12

Перенапряга виділення кисню з лужних розчинів при високих густинах струму / Б.І. БАЙРАЧНИЙ, А.Г. ТУЛЬСЬКА, А.А. МИХНО, О.М. БОРСУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 158. – Бібліогр.: 4 назв.

Исследована кинетика выделения кислорода при водно-щелочном электролизе, изучено влияние материала анода, концентрации электролита и температуры на вольтамперные характеристики. Показано, что существенный вклад на кинетику выделения кислорода из щелочных растворов вносит изменение состава оксида поверхностного слоя металла анода, которое происходит при его поляризации. Наиболее перспективными для применения в качестве анодного материала для работы при высоких плотностях тока являются никель, кобальт и хромоникелевая сталь.

Ключевые слова: электролиз воды, анод, кислород, плотность тока, перенапряжение

The kinetics of oxygen evolution in alkaline water electrolysis, studied the effect of the anode material, electrolyte concentration and temperature on the current-voltage characteristics. It is shown that a significant contribution to the release kinetics of oxygen from alkaline solutions contributes change of structure of the metal oxide surface layer of the anode that occurs when the polarization. The most promising for use as anode material for operation at high current densities are nickel, cobalt and chromium-nickel steel.

Keywords: water electrolysis, the anode, oxygen, current density, the overvoltage