



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123739** (13) **U**  
(51) МПК

**C25B 1/04** (2006.01)

**C01B 3/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 08335</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>11.08.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.03.2018</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.03.2018, Бюл.№ 5</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Байрачний Борис Іванович (UA), Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Желавська Юлія Анатоліївна (UA), Байрачний Володимир Борисович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ З ДЕПОЛЯРИЗУЮЧИМИ СПЛАВАМИ АЛЮМІНІЮ**

**(57) Реферат:**

Спосіб виробництва водню електролізом, в якому струм від стаціонарного або відновлюваного джерела подають на електроди електрохімічного реактора без розділового елемента з лужним електролітом. Використовують катоди з металургійних або електрохімічних електрокаталітичних залізохромованадієвих сплавів, анодів з деполяризуючих розчинних сплавів алюмінію, при напрузі 0,3-1,2 В, густині струму 0,5-5 А/дм при температурі 18-30 °С, концентрації електроліту 20-100 г/дм<sup>3</sup> гідроксиду натрію або калію, до складу якого вводять активатори NaCl або Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кількості 1-30 г/дм<sup>3</sup>, водень утворюється на обох електродах при гарантованій відсутності виділення кисню.

**UA 123739 U**



Корисна модель належить до області хімічної техніки, зокрема до електролізу води для виробництва водню з деполяризацією анодних реакцій, що усуває виділення кисню, в бездіафрагмових реакторах. Синтезований водень можливо використати в енергетиці, хімічних технологіях та металургії, для отримання екологічно безпечного тепла в джерелах невеликої

5

потужності, в виробництві спеціальних матеріалів в атмосфері водню [1].  
Сучасне виробництво водню електролізом воднолужних електролітів використовує матеріалоемні способи та досить складне устаткування, пов'язане з забезпеченням діафрагмами або мембранами для розділення анодних та катодних камер електролізерів, спеціальною обробкою воднолужного електроліту та очисткою водню від домішок. Така

10

технологія вивчена та комерційно доступна, але вимагає значних матеріальних та енергетичних витрат.  
Відомі комбіновані термоелектрохімічні цикли (ТЕХЦ) електросинтезу водню з деполяризацією анодного процесу діоксидом сірки, бромом, йодом та іншими речовинами. Сірчанокислотний цикл одержання водню (цикл фірми Вестінгауз), наприклад, складається з

15

двох основних стадій: першою є окиснення на аноді діоксиду сірки з утворенням водню та сульфатної кислоти, а другою - термохімічне розкладення сульфатної кислоти з утворенням  $SO_2$ . В такому циклі на стадії електролізу досягається зменшення напруги електролізу майже на 1 В. ТЕХЦ ближче до технічної реалізації, проте їх використання економічно доцільніше лише в комплексі з використанням теплоти ядерних реакторів [2].

20

Відомі також способи отримання водню за допомогою енергоакумуляючих речовин (ЕАР) з високими негативними потенціалами (Li, Na, K, Mg, Al). Найбільш поширеним ЕАР є сплави алюмінію з галієм, оловом та плюмбумом. Такі сплави реагують з водою з утворенням алюмінатів та водню. Враховуючи великі запаси алюмінію в природі та високі об'єми його виробництва, такі способи слід вважати перспективними, але виготовлення активованих сплавів

25

потребує також суттєвих матеріальних та енергетичних витрат [2].  
Відомий спосіб одержання водню з води в електролізері [3], що містить тверду полімерну мембрану з включенням сполук  $La^{3+}$  та  $Ce^{3+}$ , аноди з ванадійвмісної сталі та катоди зі сплаву титану ВТ-6 з електрокаталітичним покриттям. Недоліками слід вважати порівняно високу напругу на електролізері (1,8-3,25 В) при невеликій густині струму (до 5 А/дм<sup>2</sup>), складність виготовлення полімерної мембрани та формування електрокаталітичного покриття.

30

Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі по технічній суті та результату, що досягається, є спосіб для отримання водню з води [4], в якому енергію для електролізу постачають від відновлюваних джерел енергії в імпульсному режимі струму, а відбір тепла здійснюють за допомогою циркуляції теплоносія в теплообміннику-аноді, виготовленого у вигляді зігнутої по спіралі порожнистої алюмінієвої трубки, при цьому активацію алюмінієвого катода зі сплаву Д-16 здійснюють імпульсним струмом безпосередньо в електроліті електролізера, як такий використана морська вода з вмістом солі від 3,5 до 40 г/л.

35

Недоліками способу є складність його реалізації, яка включає необхідність використання імпульсного джерела струму, порівняно складна конструкція електролізера та електродів,

40

електроліт, в якому швидкість корозії деталей електролізера значно більша в порівнянні з лужним електролітом. Вказані недоліки зумовлюють невисоку ефективність синтезу водню вказаним способом, малу універсальність, велику масу та габарити конструкції, а корозійна активність електроліту призводить до значного матеріального та енергетичного забезпечення виробництва водню.

45

Задачею корисної моделі є зниження матеріало- та енерговитрат, підвищення простоти та безпеки експлуатації при електросинтезі водню.  
В основу корисної моделі поставлена задача створення способу одержання водню в електролізері без виділення кисню, що містить анодний деполяризатор зі сплавів алюмінію та лужний електроліт з активуючими домішками.

50

Поставлена задача вирішується тим, що за яким струм від стаціонарного або відновлюваного джерела подають на електроди електрохімічного реактора без розділового елемента з лужним електролітом, катодами з електрокаталітичних залізохромованадієвих сплавів та анодами з деполяризуючих розчинних сплавів алюмінію, напругою 0,3-1,2 В, густиною струму 0,5-5 А/дм<sup>2</sup> при температурі 18-30 °С, концентрацією електроліту 20-100 г/дм<sup>3</sup> гідроксиду натрію або калію, до складу якого введено активатори NaCl або Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кількості 1-30 г/дм<sup>3</sup>. Водень утворюється на обох електродах при гарантованій відсутності виділення кисню. Процес здійснюється таким способом.

55

В прямокутний або циліндричний електролізер розміщують катод зі сталі 12 × 1МФ або сталі 20 з покриттям сплавом Ni-V-Cr та анод зі сплаву алюмінію (АМЦ, АМГ, АК-8). Електролізер герметизують і кришку забезпечують двома отворами для подачі або виходу електроліту, та

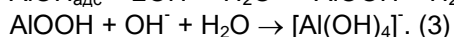
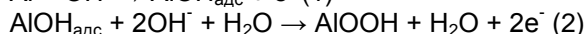
60

відведення синтезованого водню. Після герметизації в реактор вводять лужний електроліт з концентрацією 20-100 г/дм<sup>3</sup> гідроксиду натрію або калію з 5-30 г/дм<sup>3</sup> активатора NaCl або Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і подають регульований по густині струм від стаціонарного або відновлюваного джерела в межах 0,5-5 А/дм<sup>2</sup>, напрузі 0,3-1,2 В та температурі 18-30 °С. Електрична схема

забезпечується регулюванням густини струму та блокуючим пристроєм напруги з обов'язковим його виключенням при напрузі, більшій 1,2-1,3 В, для унеможливлення виділення кисню, який може призвести до утворення вибухонебезпечної суміші газів.

Питомі показники електросинтезу водню: поверхня електродів 1-2 дм, об'єм електроліту 0,5-1 дм, при густині струму 1А/дм за 1 годину отримується 25 см водню. Отриманий водень контролюється по вологості та домішкам кисню, після чого накопичується в спеціальних герметичних резервуарах.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що електролізер може працювати безперервно протягом 8-10 годин, напруга на електролізері не перевищує 1-1,2 В та не зростає з часом. Аноди з алюмінієвого сплаву розчиняються за реакціями:



При рН ≥ 12 у лужному електроліті швидкість розчинення плівки (3) з поверхні алюмінію більша за швидкість її утворення. При тривалому електролізі поверхня анода зі сплаву АМЦ покривається пористою плівкою оксидів мангану та заліза, які поступово розчиняються в лужнохлоридному розчині і дифундують з поверхні анодів. Розчинення аноду зі сплаву АМГ протікає рівномірно. Поверхня анода покрита колоїдною плівкою алюмінату [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> та гідроксиду магнію. На катодах з залізохромованадієвих сплавів виділяється водень за реакцією відновлення іонів OH<sup>-</sup> з перенапругою, меншою на 100-150 мВ, на аноді також виділяється водень за рахунок розчинення алюмінію при високих негативних потенціалах за механізмом водневої деполяризації з негативним диференц-ефектом. Потенціал анода значно негативніший ніж потенціал виділення кисню, тому кисень не виділяється під час електролізу, що підвищує безпеку процесу.

У технічному плані відмінною рисою пропонованої корисної моделі є те, що як анод використовується пластина зі сплавів алюмінію (АМГ АМЦ, АК-8), а не зігнута по спіралі порожниста алюмінієва трубка, як матеріал катода використовується Ст. 12 × 11МФ або сталь 20 з покриттям сплавом Ni-V-Cr, а не активований алюміній марки Д-16, лужний електроліт з активаторами, а не морська вода.

Відомо, що окиснення алюмінію відбувається при негативних потенціалах в порівнянні з виділенням кисню, а іони Al<sup>3+</sup> зв'язуються у розчинні комплекси [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Але не відомий спосіб одержання водню у електролізері, що містить анодний деполяризатор зі сплавів алюмінію (АМЦ, АМГ, АК-8), лужний електроліт з активаторами, катод зі сталі 12 × 1МФ або сталі 20 з покриттям сплавом Ni-V-Cr.

Використання цього способу дозволяє ефективно та безпечно одержувати водень при значно меншій напрузі на електролізері.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу лужного розчину є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" й істотні відміни.

#### Приклад 1

Енергію для електролізу подають від стаціонарних або відновлюваних джерел в імпульсному режимі струму на алюмінієвий катод зі сплаву Д-16 у формі циліндра та анод, виготовлений у вигляді зігнутої по спіралі порожнистої алюмінієвої трубки, при цьому алюмінієвий катод активується імпульсним П-подібним струмом безпосередньо в електроліті електролізера, як такий використана морська вода з концентрацією солі від 3,5 до 40 г/л. Відбір тепла здійснюють за допомогою циркуляції теплоносія в теплообміннику-аноді. Отриманий водень спрямовують в накопичувач водню.

#### Приклад 2

Електроліз зі сплавом АМЦ при мінімальних параметрах (вар. 1, табл.). Джерело струму - стаціонарне, поверхня катода і анода 1 дм<sup>2</sup>. При вказаних параметрах електролізу та розмірах електродів за одну годину на електродах виділяється 50 см<sup>3</sup> водню. Отриманий водень висушують і накопичують в герметичних ємностях. Відпрацьований електроліт з алюмінатом нейтралізується, переводиться в суспензію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, накопичується і надходить на регенерацію.

#### Приклад 3

Електроліз зі сплавом АМГ при максимальних параметрах (вар. 2, табл.). Джерело струму - сонячна батарея, поверхня катода і анода 1 дм<sup>2</sup>. При вказаних параметрах електролізу та розмірах електродів за одну годину на електродах виділяється 100-120 см<sup>3</sup> водню. Отриманий водень висушують і накопичують в герметичних ємностях.

5 Приклад 4

Електроліз зі сплавом АК-8, оптимальні параметри (вар. 9, табл.). Джерело струму - стаціонарне або сонячна батарея, поверхня електродів 1 дм<sup>2</sup>. При вказаних параметрах електролізу та розмірах електродів за одну годину на електродах виділяється 70-90 см<sup>3</sup> водню. Отриманий водень висушують і накопичують в герметичних ємностях.

10

Таблиця

Електроліз з електродами з алюмінієвих сплавів в лужних розчинах

№	Електроліт		Показники електролізу							
	склад	С, г/дм <sup>3</sup>	$j_a$ , А/дм <sup>2</sup>	$-E_a$ , В	U, В	Матеріал анода	$j_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$-E_k$ , В	Матеріал катода	t, °С
1	NaOH	20	2	1,35	0,5	АМЦ	2	1,1	12 × 1МФ	30
	NaCl	5		-						
				0,1						
2	NaOH	100	5	1,4	0,8	АМГ	5	1,1	Ст. 20 +	20
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50		-						
				0,3						
3	NaOH	40	3	1,3	1	АК-8	3	1,1	12 × 1МФ	25
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10		-						
				0,5						

[ $j_k$ ,  $j_a$ ] - густина струму, А/дм<sup>2</sup>;

[ $E_k$ ,  $E_a$ ] - потенціал анода та катода;

[U] - напруга на електролізері, В

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб електрохімічного одержання водню з анодним деполяризатором забезпечує зниження матеріальних та енергетичних витрат та підвищення безпеки при електросинтезі водню. Економічна доцільність використання пропонованого способу обумовлена спрощеною конструкцією електролізера; використанням доступних матеріалів для анодів з сплавів алюмінію, що виготовляються на вітчизняних заводах, катодів зі сталі 12 × 1МФ, сталі 20, покритої сплавом Ni-V-Cr; використанням доступних реактивів: гідроксиду, хлориду та сульфату натрію як робочих електролітів з послідовним вилученням гідроксиду та оксиду алюмінію з метою забезпечення екологічної безпеки технологічного процесу; зменшенням витрат електроенергії на електроліз на 30-50 % за рахунок деполяризації анодної реакції та зниженням перенапруги виділення водню на катодах, що дає змогу проводити електроліз при напрузі 0,3-1,2В.

15

20

Джерела інформації:

25

1. Загальна та неорганічна хімія. 4.1. - К.: Педагогічна преса, 2002. - 518 с.

2. Козин Л. Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. - К.: Наукова думка, 2006. - 772 с.

30

3. Пат. на кор. модель № 107400 Україна, МПК С25В 11/04 (2006.01), С25В 13/04 (2006.01). Електролізер для одержання водню з води / Б.І. Байрачний, А.О. Майзеліс, Г.Г. Тульський, Ю.А. Желавська, О.В. Вороніна; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". - № u201509555; заяв. 05.10.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 11

35

4. Патент на изобр. № 2532561 РФ, С25В 1/04 (2006.01), С25В 9/04 (2006.01). Способ и устройство получения водорода /В.Ф. Терещук, А.А Ковалев, Д.Л Раков, А.В Синев, Т.С. Соколовская; патентообладатель Институт машиноведения им.А.А. Благонравого РАН. - № 2012140209/05; заяв. 20.09.2012; опубл. № 31.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40

Спосіб виробництва водню електролізом, в якому струм від стаціонарного або відновлюваного джерела подають на електроди електрохімічного реактора без розділового елемента з лужним електролітом, який **відрізняється** тим, що використовують катоди з металургійних або

електрохімічних електрокаталітичних залізохромованадієвих сплавів, анодів з деполяризуючих розчинних сплавів алюмінію, при напрузі 0,3-1,2 В, густині струму 0,5-5 А/дм при температурі 18-30 °С, концентрації електроліту 20-100 г/дм<sup>3</sup> гідроксиду натрію або калію, до складу якого вводять активатори NaCl або Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в кількості 1-30 г/дм<sup>3</sup>, водень утворюється на обох електродах при гарантованій відсутності виділення кисню.

5

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601