

**Kozhan A.P., Bogomolov V.A.,
Khovavko A.I., Bondarenko B.I., Simeyko K.V.**

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Investigation of Hydrogen Production by Hydrocarbons Pyrolysis in Electrothermal Fluidized Bed Apparatus

The possibility of hydrogen production by thermal cracking of fluid hydrocarbon in electrothermal fluidized bed apparatus is explored. The electrophysical properties of fluidized bed with conductive particles are investigated. By the laboratory installation at 1500 °C the gas with hydrogen content of 98 % from the methane raw is obtained. The superpure pyrocarbon as by-product is co-obtained.

Key words: hydrogen, electrothermal fluidized bed, pyrocarbon.

Received November 28, 2011

УДК 620.197

**Мищенко Н.В.¹, Сизая О.И.²,
Королев А.А.², Мищенко А.Н.¹**

¹ Черниговский государственный институт экономики и управления

² Черниговский государственный технологический университет

Влияние эксплуатационных факторов на коррозионные разрушения свинцовых пластин аккумуляторов

Исследовано взаимное влияние эксплуатационных факторов на коррозионные процессы, происходящие в свинцовых аккумуляторах: высокая агрессивность рабочего раствора, перепад температур в широких пределах, режим движения электролита. С изменением температуры и времени на поверхности свинцовой пластины происходят процессы формирования и разрушения пленки соединений свинца, которая создает диффузионный барьер для агрессивной среды электролита. Установлено, что при экспозиции 3 ч наблюдается экстремально низкая скорость коррозии при 60 °C для всех режимов движения электролита.

Ключевые слова: коррозия, кислотные аккумуляторы, свинцовые пластины.

Досліджено взаємний вплив експлуатаційних факторів на корозійні процеси, що відбуваються у свинцевих акумуляторах: висока агресивність робочого розчину, зміна температур у широких межах, режим руху електроліту. Зі зміною температури та часу на поверхні свинцевої пластини відбуваються процеси формування та руйнування плівки сполук свинцю, що створює дифузійний бар'єр для агресивного середовища електроліту. Встановлено, що при експозиції 3 год спостерігається екстремально низька швидкість корозії при 60 °C для всіх режимів руху електроліту.

Ключові слова: корозія, кислотні акумулятори, свинцеві пластини.

Большое количество свинца используется в производстве аккумуляторов. Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым Гастоном Планте. С тех пор он получил очень

много конструктивных изменений, но его основа осталась неизменной — две пластины, погруженные в кислотный раствор электролита. Анализ работы стартерных аккумуляторов показал, что одной из основных причин выхода

из строя аккумуляторных батарей (42 % всех причин) несмотря на большое коррозионное сопротивление свинца в электролите является коррозия свинцовых решеток аккумуляторных пластин (рис.1). Это приводит к значительным экономическим потерям [1]. Свинец корродирует в кислотных и щелочных растворах с умеренной или большой скоростью, в зависимости от температуры и концентрации растворов [2].

Для изготовления решеток пластин аккумуляторов используют не только свинец, но и его сплавы [3–6]. На протяжении многих лет используют сплавы свинца и сурьмы (до 5 %), но и на этих сплавах возникает слой продуктов коррозии. На отрицательных пластинах происходит накопление сурьмы, что приводит к понижению водородного перенапряжения. Кроме того, при перезарядке аккумулятора в свинце образуется токсичный стибин SbH_3 . В исследованиях [5–7] использовали сплав свинца с калием, оловом и алюминием, а также вводили легирующие элементы: магний, титан, висмут. Установлено [3, 8], что сплавы свинец-кальций-олово при изготовлении решеток для некоторых типов аккумуляторов проявляли склонность к межкристаллитной коррозии. Как вариант решения коррозионных проблем в больших свинцовых аккумуляторах предложено использование облегченной решетки, представляющей собой чистый свинец, нанесенный на неметаллические нити [5].

Анализ публикаций показал, что проблема коррозии свинца в аккумуляторных батареях актуальна и экономически приоритетна.

Цель настоящей работы — исследование влияния эксплуатационных факторов на коррозионные процессы свинцовых пластин кислотных аккумуляторов.

Активными компонентами свинцового аккумулятора, принимающими участие в токообразующих реакциях, являются: на положительном электроде — диоксид свинца темно-коричневого цвета (85–90 %); на отрицательном — губчатый свинец серого цвета (80–90 %); электролит — водный раствор H_2SO_4 .

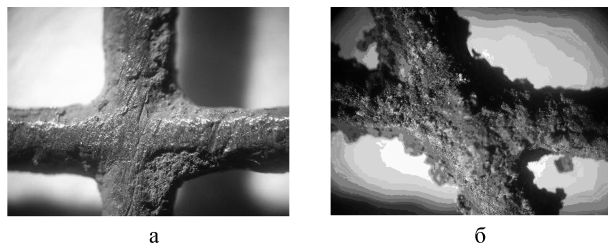
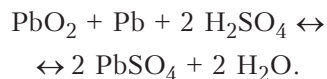


Рис.1. Фрагмент свинцовой решетки пластин аккумуляторной батареи ($\times 28$) до (а) и после (б) эксплуатации.

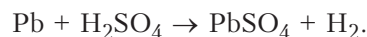
В результате разряда аккумулятора активные материалы и положительного (PbO_2), и отрицательного (Pb) электродов преобразуются в малорастворимый сульфат свинца $PbSO_4$, на формирование которого расходуется серная кислота, что приводит к уменьшению концентрации электролита и, как следствие, к снижению его плотности. Суммарная реакция при разряде аккумулятора:



При зарядке аккумулятора процессы идут в противоположную сторону и, кроме всего прочего, происходит образование серной кислоты, в результате чего растет плотность электролита. Когда реакции преобразования веществ в активных массах положительного и отрицательного электродов завершены, плотность электролита перестает меняться, что служит признаком завершения заряда аккумулятора.

При дальнейшем продолжении заряда протекает так называемый вторичный процесс — электролитическое разложение воды на кислород и водород. Выделение водорода начинается при полной зарядке отрицательного электрода. Кислород начинает выделяться гораздо раньше: в обычных условиях заряда при 50–80 % заряженности (в зависимости от тока заряда), а при $0^\circ C$ — уже после заряда на 30–40 %. Вследствие этого отдача положительного электрода по емкости составляет 85–90 %.

Для получения полной разрядной емкости при заряде аккумулятору должен быть обеспечен перезаряд на 10–20 %. Этот перезаряд сопровождается существенным выделением водорода на отрицательном электроде и кислорода на положительном. Выделение водорода имеет место и при хранении заряженного свинцово-кислотного аккумулятора. Саморазряд его определяется преимущественно скоростью растворения свинца согласно реакции



Скорость этого процесса зависит от температуры, объема электролита и его концентрации, от чистоты компонентов. На положительном электроде может также самопроизвольно проходить реакция восстановления диоксида свинца, в результате которой выделяется кислород, но скорость ее незначительна



При заряде герметизированных аккумуляторов их температура может быть значительно

выше температуры окружающей среды. Это связано с разогревом аккумуляторов из-за реакции рекомбинации кислорода, а также с неудовлетворительным отводом тепла от плотноупакованной батареи. Герметизированные свинцовые аккумуляторные батареи работоспособны в интервале температур от -30 до $+50$ °С (чаще гарантируется работоспособность при температуре не ниже минус 15 °С). При более низких температурах возможности разряда мешает замерзание электролита. Работоспособность аккумуляторов при низких температурах может быть обеспечена увеличением концентрации электролита.

При движении транспортного средства по дороге все колебания от неровностей через элементы подвески автомобилей передаются аккумуляторной батарее, поэтому электролит воздействует на электроды и в статическом, и в динамическом режимах.

Таким образом, представленный материал показывает, что на коррозионные процессы, происходящие в свинцовых аккумуляторах, оказывает воздействие множество эксплуатационных факторов: высокая агрессивность рабочего раствора, перепад температур в широких пределах, режим движения электролита и т.д.

Скорость коррозионных процессов в электролите исследовали гравиметрическим методом на образцах свинца марки С1 (ГОСТ 3778-98) в виде прямоугольных пластин размерами $50 \times 15 \times 1,94$ и $40 \times 15 \times 1,62$ мм. Поверхность образцов последовательно шлифовали мелкозернистой наждачной бумагой марок Р240–Р1200, промывали в проточной воде и обезжировали ацетоном. После выдерживания в кислотных растворах с поверхности образцов удаляли продукты коррозии, промывали проточной водой, высушивали, обезжировали и взвешивали.

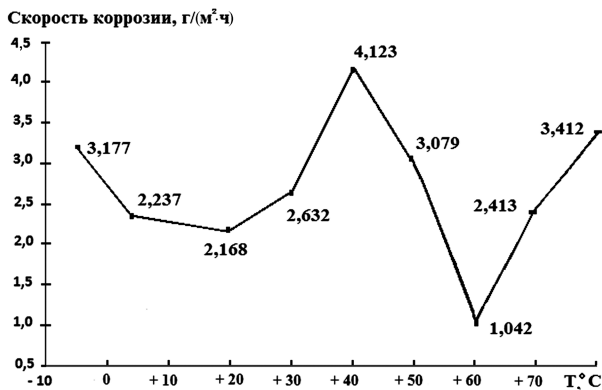


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии свинца от температуры раствора электролита при статическом режиме.



Рис. 3. Зависимость скорости коррозии свинца от времени выдержки в растворе электролита при статическом режиме, °С: а — 20; б — 60.

Скорость коррозии оценивали по формуле, $г/(м^2 \cdot ч)$:

$$K_m = (m_1 - m_2) / (S \tau),$$

где m_1, m_2 — масса образца до и после испытания, г; S — площадь поверхности образца, $м^2$; τ — время эксперимента, ч.

Исследования проводились в 30 %-м растворе H_2SO_4 (используется как электролит в аккумуляторных батареях, плотность $1,27$ г/см³) в режимах статическом, динамическом (движение потока электролита в одном направлении, 60 об/мин) и динамическом реверсном (направление потока электролита менялось на противоположное через каждые 1,5 мин). Температуру растворов от -8 °С до $+80$ °С (265–353 К) поддерживали при помощи термостата ТГУ-02-200 (погрешность в пределах $\pm 0,5$ °С).

На первом этапе работы исследовано влияние температуры окружающей среды на процесс коррозии свинцовых пластин (рис. 2). Образцы выдерживались в растворе H_2SO_4 при каждой температуре в течение 3 ч. Наибольшая скорость коррозии наблюдалась при 40 °С, а

при дальнейшем нарастании температуры до 50 и 60 °С скорость коррозии уменьшилась в 1,3 и 4 раза соответственно. Дальнейшее увеличение температуры до 80 °С стимулировало коррозию, скорость процесса возросла в 3,4 раза.

Вызвал интерес тот факт, что в более ранних исследованиях [9] при выдержке образцов в электролите в течение 5 ч скорость коррозии не снижалась, а нарастала линейно от 20 до 60 °С. В связи с этим, исследовали зависимость коррозионных процессов от времени выдержки в электролите при 20 и 60 °С (рис.3).

Выявлено, что при 20 °С с увеличением времени испытания скорость коррозии замедляется и после 4 ч остается практически без изменений. Иная зависимость наблюдается при 60 °С: минимальная скорость коррозии при экспозиции 3 ч, затем коррозионные процессы активизируются и при экспозиции 5 ч возрастают в 6,2 раза. В начальный период при погружении пластин в электролит происходит активное взаимодействие поверхности металла с агрессивными составляющими раствора, что стимулирует коррозионные процессы. В дальнейшем в агрессивной среде электролита на поверхности металла образуется защитная пленка из соединений свинца и формируется диффузионный барьер. На свойства диффузионного барьера наибольшее влияние оказывают концентрация агрессивных компонентов системы, режим и скорость движения электролита.

Коррозионная стойкость свинца зависит от сплошности образованной защитной пленки. При 20 °С за 4 ч формируется достаточно плотная поверхностная структура, которая преграждает доступ к металлу агрессивным компонентам электролита. При повышении температуры до 40 °С образуются более рыхлые структуры пленки и возрастает скорость коррозии, а при 60 °С (экспозиция 3 ч) коррозионные процессы тормозятся (см. рис.2, 3, б), защитные свойства пленки возрастают, что подтверждается исследованием массы и бездефектности пленки на поверхности свинца. Дальнейшее повышение температуры до 70–80 °С активирует коррозионные процессы. Срок эксплуатации аккумуляторных батарей в большинстве случаев определяется деградацией позитивного электрода, которая вызывается коррозией и деформацией решеток, пластин и опаданием активной массы, что может вызвать замыкание пластин.

При повышении температуры увеличивается диффузия водорода и кислорода к поверхности пластин, а также проводимость раствора. Каждый из этих факторов обуславливает бы-

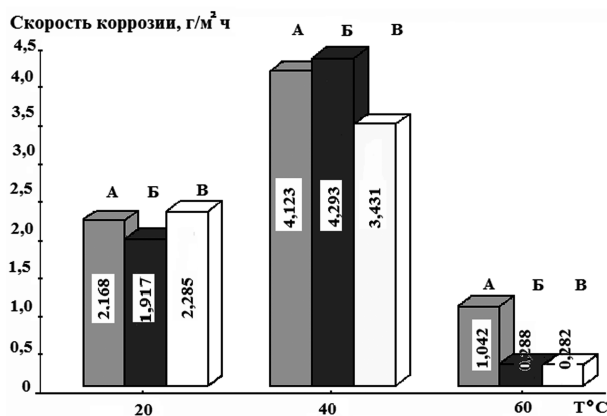


Рис.4. Скорость коррозии свинца в растворе электролита при изменении температуры и режима движения жидкости при разных режимах (экспозиция 3 ч): А – статический; Б – динамический; В – реверсный.

строе протекание коррозионных процессов. Повышение температуры от 60 до 90 °С сопровождается увеличением скорости кислородной коррозии в 2 раза [2]. Диффузионные процессы описывает закон Фика:

$$ds = -D F (dc/dx) d\theta,$$

где ds – элементарное количество вещества, продиффундировавшего за время $d\theta$ через стенку площадью F и толщиной dx при разности концентраций dc ; D – коэффициент диффузии; знак минус показывает, что диффузия протекает в направлении уменьшающейся концентрации.

Коэффициент диффузии зависит от температуры, вязкости жидкой фазы и размера частиц растворенного вещества. Количество продиффундировавшего вещества с увеличением поверхности раздела фаз, температуры, разности концентраций и времени увеличивается, а с увеличением вязкости жидкости уменьшается.

Скорость движения электролита также имеет большое значение, поэтому следующим этапом работы было исследование воздействия электролита на поверхность образцов свинца в динамическом одностороннем и динамическом реверсном режимах (рис.4).

Неподвижное состояние раствора не является благоприятным, поскольку оно может привести к появлению локальных ячеек. С точки зрения сохранности металла наиболее желательна небольшая скорость потока, ибо по мере увеличения этой скорости повышается и скорость коррозии. Это связано с тем, что с ростом скорости потока увеличивается также и поступление к металлической поверхности агрессивных составляющих из электролита, а защитные

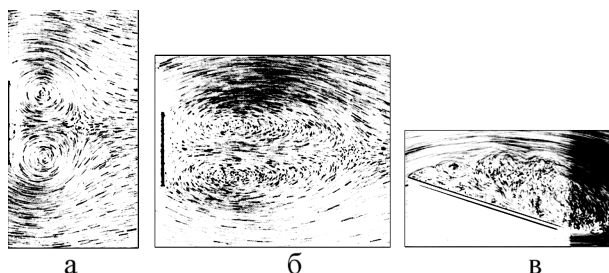


Рис.5. Характерные линии при фронтальном обтекании (а, б) и обтекании под углом (в) плоской пластины потоком жидкости [10].

пленки уносятся или срываются с поверхности при больших скоростях движения потока.

Остановимся на вязкостных характеристиках раствора. Для динамического и кинематического коэффициентов вязкости для воды, которая является растворителем в рассматриваемой системе, температурная зависимость в интервале 0–100 °С имеет нелинейный характер с ярко выраженными экстремумом при 20 °С, снижение вязкости жидкой фазы приводит к изменению характера обтекания пластины потоком жидкости. Преимущественно ползучее обтекание потоком тела при высокой вязкости (низкой температуре) сменяется на гораздо более сложный случай, включающий ламинарное течение на передней поверхности образца, отрыв струи по торцам и формирование хаотичного турбулентного движения на задней поверхности.

На рис.5, а, б показаны разные стадии образования рециркуляционной зоны из симметричных вихрей. В первоначальный момент образуется замкнутая система, в которой массообмен между поверхностью пластины и основным потоком существенно затруднен. В дальнейшем эта зона увеличивается (рис.5, б), в последующем она превратится в колеблющуюся вихревую дорожку. В реверсном режиме, наиболее характерном для аккумулятора, установленного на движущемся автомобиле, такие замкнутые зоны с турбулентным течением жидкости могут образовываться с обеих сторон пластины (рис.5, в). Возможен также вариант ползучего обтекания пластины, но он реализуется при низкой температуре и, следовательно, высокой вязкости электролита.

Таким образом, в статическом режиме на обеих сторонах пластины по истечении короткого переходного периода устанавливаются стабильные конвективные потоки, обтекающие обе поверхности пластины снизу вверх. При этом происходит минимальное перемешивание раствора (электролита), это соответствует стадии зряда или саморядя аккумулятора на не-

подвижном автомобиле. При динамическом одностороннем обтекании на передней поверхности организовывается ламинарное течение, которое обеспечивает подвод агрессивных компонентов к поверхности и отвод продуктов реакций без значительных диффузионных осложнений. Задняя сторона пластины обтекается турбулентным потоком, и в областях рециркуляционных вихрей концентрация основных составляющих коррозионной среды понижается. В этом режиме складываются наибольшие различия по концентрации веществ, скорости обтекания и давлению на поверхности пластины. Электрохимическая составляющая скорости коррозии значительно превалирует над химической. При динамическом реверсном режиме на обеих сторонах пластины и практически во всем объеме ячейки устанавливается турбулентный режим. Выравнивание условий обтекания и концентрации агрессивных составляющих по обеим сторонам пластины несколько снижает факторы, стимулирующие электрохимические процессы.

Тепломассообмен на поверхности ускоряется при переходе от ламинарного течения к турбулентному, что приводит к появлению разности концентраций депольризатора по обеим сторонам пластины. Добавив к этому разные скорости потока и, следовательно, различное давление на этих сторонах, приходим к системе, которую можно представить как многофакторную электрохимическую ячейку. На обеих сторонах пластины формируются микрогальванические пары с разными потенциалами поверхности, при этом анодные участки формируются преимущественно на той части пластины, которая контактирует с турбулентным потоком.

Как показывают результаты испытаний свинцовых образцов, на скорость коррозионных процессов оказывают влияние температурные и динамические факторы. Меняющиеся соотношения скоростей коррозии в разных температурных интервалах и режимах испытаний связано с многофакторностью образованной электрохимической ячейки, взаимосвязи между которыми еще недостаточно изучены, например, вязкостно-температурные зависимости перехода из ламинарного течения в турбулентный.

Экспозиция образцов в растворе H_2SO_4 в течение 3 ч характеризуется наличием незавершившихся переходных процессов, связанных с образованием защитной пленки на поверхности образца. Об этом свидетельствует снижение в 20 раз скорости коррозии уже после 4-часовой экспозиции при 20 °С (рис.3, а). Четко прослеживается температурная зависимость скорости

коррозии при различных видах испытаний. С увеличением температуры от 20 до 40 °С в динамическом и реверсном режимах на возрастание скорости коррозии преимущественное влияние будут оказывать вязкостные свойства раствора, влияющие на режим течения, а при 60 °С будут преобладать концентрационные и кинетические факторы. Вид температурной зависимости скорости коррозии в неподвижном электролите определяется влиянием в различной степени концентрационной, диффузионной и кинетической составляющих химических и электрохимических процессов, протекающих в приповерхностном слое и на поверхности пластины.

Выводы

Коррозионные свойства свинца в растворах кислотных электролитов существенно зависят от режима течения электролита и температуры. С изменением температуры и времени на поверхности свинцовой пластины происходят процессы формирования и разрушения пленки соединений свинца, которая создает диффузионный барьер для агрессивной среды электролита. На формирование диффузионного барьера существенное влияние оказывает вязкость раствора, которая определяет режим течения у поверхности пластины: турбулентный или ламинарный. Комбинация исследованных факторов влияет на сплошность, толщину и проницаемость образованной защитной пленки: при экспозиции 3 ч наблюдается экстремально низкая скорость коррозии при 60 °С для всех режимов движения электролита, а при экспозиции 5 ч

скорость коррозионных процессов возрастает пропорционально с ростом температуры.

Полученные результаты коррелируют со сведениями литературных источников и являются основой для проведения последующих исследований, направленных на увеличение срока эксплуатации и надежности аккумуляторов посредством повышения противокоррозионной стойкости свинцовых пластин.

Список литературы

1. Бондарчук И.Е., Харин В.И.. Авиационное и радиоэлектронное оборудование самолета ЯК-40. — М. : Транспорт, 1976. — 287 с.
2. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. — Л. : Химия, 1989. — 456 с.
3. Prengaman R. Extended Abstracts // Electrochem. Soc. Fall Meet. — 1977. — Vol. 77, № 2. — P. 166.
4. Hampson N., Kelly S., Peters K. // J. Appl. Electrochem. — 1980. — Vol. 10. — P. 91.
5. Dacres C, Reamer S., Sutula R., Angres I. // J. Electrochem. Soc. — 1981. — Vol. 128. — P. 2060.
6. Bialacki J., Hampson N., Peters K. // Ibid. — 1983. — Vol. 130. — P. 1797.
7. Hampson N., Kelly S., Peters K. // Ibid. — 1980. — Vol. 127. — P. 1456.
8. Rose M. V., Young J. A. // Proceedings of the Fifth International Conference on Lead, Metal Bulletin Limited. — London, 1976. — P. 37.
9. Сиза О.І, Міщенко М.В. Корозійні властивості свинцю у кислотних електролітах // Вісн. Чернігів. держ. технол. ун-ту. — 2011. — № 49. — С. 117–121.
10. Альбом течений жидкости и газа : Пер. с англ. / Сост. М. Ван-Дайк. — М.: Мир, 1986. — 184 с.

Поступила в редакцию 15.02.12

**Mischenko N.V.¹, Syza O.I.²,
Korolyov A.A.², Mischenko A.N.¹**

¹ Chernigiv State Institute of Economy and Management

² Chernigiv State Technological University

The Influence of Operating Factors on Corrosive Destruction of Accumulators Lead Plates

The mutual influence of operating factors on corrosive processes in leaden accumulators such as high working liquid aggressivity, wide ranged change temperatures change, electrolyte motion type is explored. The processes of formation and destruction of lead compounds films that creates diffusive barrier for electrolit aggressive environment occurs by temperature and time factors change. It is established that by 3 hours exposition extremely low corrosion velocity is observed at 60 °С for all modes of electrolit movement.

Key words: corrosion, acid accumulators, leaden plates.

Received February 15, 2012