

З.А. Ткачек

Электролиз воды

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 504
ББК 20.1
3-11

3-11 **З.А. Ткачек**
Электролиз воды / З.А. Ткачек – М.: Книга по Требованию, 2023. – 263 с.

ISBN 978-5-458-39101-6

ISBN 978-5-458-39101-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние десятилетия в СССР созданы сотни установок электролиза воды для получения водорода и кислорода, оборудованных отечественными электролизерами, которые работают как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В настоящее время только на электростанциях работает около тысячи электролизеров различного типа.

Для удовлетворения нужд народного хозяйства в электролитическом водороде в ближайшие годы дополнительно потребуется значительное количество мощных электролизеров производительностью по 500—650 м³/ч водорода и более мелких электролизеров для выработки небольших количеств водорода.

Литература по электролизу воды в течение последних лет не издавалась. В связи с этим возникла необходимость в выпуске книги, необходимой работникам промышленности, проектных и научно-исследовательских институтов, связанным с данной отраслью химической технологии.

В предлагаемой вниманию читателей монографии рассмотрены общие вопросы теории процесса электролиза и основные элементы конструкции электролизеров, подробно освещены отечественные конструкции мощных электролизеров типа ФВ для работы при атмосферном давлении и типов ЭФ и СЭУ для работы под давлением, менее подробно описаны электролизеры, применяемые за рубежом.

Значительное внимание нами уделено вопросам эксплуатации установок для электролиза воды, процессам коррозии деталей электролизеров и способам предотвращения коррозии.

Во многих странах электролизные установки использовались для получения тяжелой воды в качестве побочного продукта. В последующем были разработаны более эффективные методы ее производства, однако побочное получение тяжелой воды на крупных

электролизных установках в ряде случаев целесообразно. Поэтому в книгу включена глава, посвященная основным закономерностям электролитического концентрирования тяжелого изотопа водорода.

Главы I, IV и VI подготовлены к печати И. Д. Модылевской, главы II и III написаны Л. М. Якименко, введение и глава V — З. А. Ткачек, которая участвовала также в подготовке к печати главы II (в части технологического режима работы электролизеров).

Авторы выражают глубокую благодарность Г. В. Палецкому, Ф. З. Серебрянскому, Ц. А. Аджемяну и В. В. Лосеву за ценные советы, высказанные ими при просмотре и обсуждении рукописи. Замечания и пожелания читателей по улучшению содержания книги будут приняты нами с признательностью.

АВТОРЫ

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩИЙ ОБЗОР ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

По мере развития современной промышленности все большее число ее отраслей и в возрастающем объеме используют для различных нужд водород и кислород. Еще 60 лет назад водород как сырье имел весьма ограниченное значение, а в настоящее время мировая потребность в нем составляет десятки миллионов кубометров в час.

Практическое использование водорода началось с небольших количеств, потреблявшихся главным образом для воздухоплавания, освещения, гидрогенизации жиров и пайки свинца. В 20-х годах текущего столетия промышленное производство водорода резко возросло во всех странах мира, что было обусловлено разработкой и широким внедрением в практику процесса синтеза аммиака из водорода и азота. Этот процесс получил огромное развитие в связи с непрерывным увеличением производства и потребления минеральных удобрений. Большие количества водорода потребовались для производства метилового спирта, а с 50-х годов и для синтеза карбамида. В меньших количествах водород находит разнообразное применение во многих других отраслях народного хозяйства. Значительно увеличилось использование водорода для гидрогенизации жиров, гидрирования угля, тяжелых масел, при синтезе спиртов, жирных кислот, получении углеводородов, перекиси водорода, синильной и соляной кислот и других продуктов, а также для сварки, резки и обработки металлов, в производстве электрических ламп и аккумуляторов.

Водород имеет довольно важное значение в процессах производства редких металлов и твердых сплавов. Водород все шире начинают применять в порошковой металлургии, для восстановления металлических катализаторов, в производстве прозрачного (оптического) кварца и искусственных драгоценных камней, для охлаждения мощных электрогенераторов. Некоторая доля водорода может потребляться для заполнения аэростатов заграждения и дирижаблей.

Количество потребителей водорода продолжает возрастать. Так, в последние десятилетия его стали использовать для очистки нефти. Весьма перспективен метод прямого восстановления металлических руд водородом при высоких температурах, хотя

эта область потребления водорода находится еще в начальной стадии развития. С успехом применяют водород в радиоэлектронике для получения полупроводников, масштабы производства которых непрерывно увеличиваются.

Известны десятки различных методов получения H_2 . На первом этапе развития производства водорода, когда его потребление исчислялось десятками кубометров в час, использовались главным образом методы, основанные на способности многих металлов вытеснять водород из воды, разбавленных кислот или щелочей. К ним относятся растворение цинка в разбавленной кислоте и алюминия или кремния в едкой щелочи, действие натрия или гидрида кальция на воду. В настоящее время эти методы применяют лишь в лабораторной практике или для получения небольших количеств водорода в полевых условиях.

В некоторых случаях водород можно получать термическим разложением аммиака или метанола в присутствии катализатора. Эти методы очень просты и могут быть использованы при небольшой потребности в водороде (не более $500 \text{ м}^3/\text{сутки}$).

Еще в 20-х годах для производства водорода довольно широко применялся железо-паровой метод, основанный на взаимодействии железа с водяным паром при пропускании его над раскаленными железными стружками или опилками. Образующаяся при этом окись железа восстанавливалась водяным газом. К настоящему времени этот процесс утратил свое практическое значение из-за малой производительности, громоздкости и большого расхода тепла.

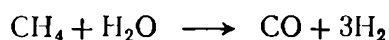
Современные промышленные методы получения водорода можно подразделить на две группы: химические и электрохимические. К химическим относятся методы переработки твердых и тяжелых жидких топлив и углеводородных газов (коксового, природного, газов нефтспереработки и др.).

В начальный период развития производства синтетического аммиака широкое распространение приобрела газификация кокса, антрацита и каменного угля для получения генераторных газов, содержащих водород и окись углерода, далее подвергавшуюся конверсии на катализаторе. В ряде случаев целесообразно получение водорода газификацией жидких топлив (мазут, тяжелые нефтяные остатки и др.).

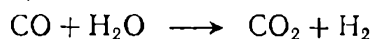
Существенным источником водорода является коксовый газ, образующийся в процессе коксования углей и содержащий 50—60% H_2 . Для выделения водорода из коксового газа его подвергают глубокому охлаждению, при этом происходит фракционированная конденсация всех компонентов газа, кроме водорода. Перед поступлением на разделительную установку глубокого холода коксовый газ очищают от серы, двуокиси углерода и других нежелательных примесей.

В настоящее время наибольшее распространение получило производство водорода каталитической конверсией природного газа,

состоящего преимущественно из метана. В результате неполного окисления углеводородов природного газа водяным паром, кислородом или двуокисью углерода при высокой температуре (до 1000°С и выше) в присутствии катализаторов получают водород и окись углерода, например по реакции паровой конверсии метана:



Далее полученную газовую смесь вместе с водяным паром пропускают через слой катализатора для превращения CO и H₂O в водород и двуокись углерода:



Значительные количества водорода получают в качестве побочного продукта производства ацетилена и этилена окислительным пиролизом природного или попутного газа.

Полученный химическими методами водород содержит различное количество таких примесей, как окись и двуокись углерода, азот, кислород, метан, сероводород, инертные газы и др., которые, как правило, должны быть удалены до поступления водорода на дальнейшую переработку. Поэтому современная технологическая схема производства водорода любым химическим методом включает не менее четырех основных стадий: собственно получение водорода, конверсию окиси углерода, удаление двуокиси углерода и окончательную очистку газа от остальных примесей. Такие многоступенчатые схемы процесса довольно громоздки и требуют крупных капиталовложений и больших эксплуатационных расходов.

К электрохимическим методам производства водорода относится прежде всего электролиз воды, а также электролиз водных растворов NaCl для получения хлора и каустической соды; одновременно в качестве побочного продукта электролиза NaCl получается дешевый водород. Отметим, что в 1969 г. мировая хлорная промышленность (без СССР) выработала около 4,5 млрд. м³ водорода, который удалось использовать лишь в малой степени, главным образом из-за отдаленности его потребителей.

Существенные количества водорода побочно получают также при электрохимическом производстве хлората натрия, перекиси водорода и некоторых других продуктов.

При больших масштабах производства водорода химические методы его получения, особенно из природных и попутных нефтяных газов, более эффективны, чем электролиз воды, и являются основными источниками обеспечения потребностей химической промышленности в водороде. При малых масштабах производства водорода преимущества химических методов уменьшаются, так как расходы на многоступенчатую очистку газа заметно сказываются на себестоимости водорода.

В отличие от всех перечисленных методов производства водорода при электролизе воды непосредственно получают и водород и кислород высокой чистоты. В газах электролиза практически

отсутствуют посторонние примеси, кроме паров воды и взаимных примесей одного газа в другом, что значительно упрощает очистку водорода. Благодаря отсутствию трудноустраняемых и отравляющих катализаторов примесей электролитический водород может быть использован в любых производствах. Он обладает особыми преимуществами в тех случаях, когда требуется высокая чистота газа. Поэтому, например, для гидрогенизации жиров, каталитических процессов гидрирования, производства перекиси водорода, полупроводников и ряда других веществ применяют преимущественно электролитический водород.

Электролиз воды выгодно отличается от других методов получения водорода простотой технологической схемы, доступностью и дешевизной сырья — воды, высокой надежностью в эксплуатации, несложностью обслуживания установок. При электролизе воды под давлением получаемые газы не требуют компримирования, что очень важно для ряда их потребителей.

К достоинствам процесса электролиза воды относится также одновременное получение кислорода, находящего разнообразное применение в различных отраслях народного хозяйства — для интенсификации доменного процесса, для плавления платины, кварца и других тугоплавких материалов, при автогенной сварке и резке металлов, где необходимы температуры выше 2000°C . Кислород широко используется также в химической промышленности: в производстве азотной, серной, уксусной кислот, метанола, формальдегида, в процессах газификации углей, конверсии метана и др. Жидкий кислород употребляется для достижения низких температур, приготовления некоторых видов взрывчатых веществ. Чистый кислород используется в медицине для улучшения затрудненного дыхания, при отравлениях окисью углерода, углеводородными газами и т. д. Важное значение приобрело обеспечение кислородом людей, находящихся в герметичных помещениях, в космических кораблях, выполняющих подводные и различные спасательные работы.

Кислород, потребляемый в больших количествах для технических нужд, получают методом сжижения воздуха и ректификации его компонентов в специальных воздухоразделительных агрегатах. Особо чистый кислород получают электролизом воды.

Оборудованные ртутными или полупроводниковыми выпрямителями простые компактные и дешевые установки для электролиза воды под давлением, близким к атмосферному, и под давлением до 10 ат, почти не требующие обслуживания и ухода и обеспечивающие высокую чистоту газов, получили широкое распространение. Современные электролизеры для разложения воды при нормальной эксплуатации работают в течение 5—10 лет без капитального ремонта, затраты труда на их обслуживание невелики.

При техническом оформлении процесса электролиза воды возникает меньше трудностей, чем в большинстве других электрохимических процессов. При изготовлении аппаратов для электролиза

воды (с использованием щелочных электролитов) успешно применяются такие доступные и дешевые материалы, как углеродистая сталь и сталь, гальванически покрытая беспористым никелем, асбестовые ткани, паронит, обладающие высокой устойчивостью к коррозии в промышленных условиях электролиза. Поэтому для электролиза воды ранее, чем для других электрохимических процессов, разработаны и внедрены в промышленность фильтрпрессыные биполярные электролизеры большой мощности.

Разработка и усовершенствование конструкций электролизеров в нашей стране шли по двум направлениям: по линии создания крупных электролизеров производительностью до 500—650 м³/ч, работающих под небольшим избыточным давлением, и по линии конструирования более мелких электролизеров производительностью до 25 м³/ч, работающих под давлением от 1 до 10 ат. В самые последние годы стали отдавать предпочтение электролизерам, работающим при более высоком давлении.

Основным недостатком электрохимического метода получения водорода является его большая энергоемкость. В электролизерах, работающих при давлении, близком к атмосферному, расход электроэнергии переменного тока составляет около 6300 квт·ч на 1000 м³ водорода. При работе под давлением около 40 ат удельный расход электроэнергии заметно снижается. В отличие от химических методов себестоимость электролитического водорода мало зависит от масштаба производства, так как основные затраты (около 70% себестоимости) приходится на расходующую электроэнергию.

Наибольшие преимущества электрохимический метод производства водорода имеет для потребителей, нуждающихся в сравнительно небольших количествах его, но предъявляющих высокие требования к чистоте газа. При высокой стоимости электроэнергии крупное производство электролитического водорода неконкурентоспособно с химическими методами. В определенных условиях, в случае значительной неравномерности годового и суточного графика потребления электроэнергии, производство электролитического водорода с использованием свободной электроэнергии (пиковых нагрузок) может оказаться целесообразным даже при сравнительно высокой стоимости электроэнергии. При наличии дешевой гидроэлектроэнергии и отсутствии углеводородного сырья электрохимический метод получения водорода в ряде случаев экономически выгоден и для организации его производства в крупных масштабах.

В 20-х годах электролиз воды получил наибольшее распространение в странах, где быстро развивалась химическая промышленность, но были ограничены запасы углеродсодержащего сырья и в то же время имелись большие ресурсы дешевой электроэнергии. Так, в 1921—1929 гг. 18% водорода, использовавшегося в мировом производстве аммиака, получалось электролизом воды. В 1936 г. за рубежом насчитывалось шесть заводов синтетического аммиака общей годовой производительностью около 200 000 т связанного азота, работавших на электролитическом водороде. В 30-х годах

в Норвегии на заводе «Норкс-Гидро» была введена в эксплуатацию самая крупная в то время в Европе установка электролиза воды для производства водорода.

В свое время значительное развитие производство электролитического водорода получило в Корее и Японии; ряд крупных заводов в Италии вырабатывал аммиак тоже из электролитического водорода. В последние годы в Индии и ОАР построены крупные установки электролиза воды для обеспечения водородом заводов синтетического аммиака. В ряде других стран электрохимический метод производства водорода используется для удовлетворения потребности в водороде и кислороде средних и мелких потребителей различных отраслей промышленности.

Однако в связи с развитием других более экономичных методов производства доля электролитического водорода в общем объеме его мирового производства за последние десятилетия неуклонно снижается. В 1965 г. мировое производство водорода методом электролиза воды достигло 1,4 млрд. m^3 (без СССР), на что было затрачено свыше 9 млрд. $kwt \cdot ч$ электроэнергии.

В 30-х годах XX в. в связи с открытием дейтерия и тяжелой воды электролиз воды нашел еще одно важное применение, так как тяжелая вода может получаться в качестве побочного продукта на крупных электролизных установках. Получение тяжелой воды чисто электрохимическим методом или комбинированием электролиза воды с изотопным обменом дейтерия между водородом и парами воды на катализаторе применялось и продолжает применяться в ряде стран. Опубликованы данные о работе в США, Норвегии, Индии крупных установок для получения тяжелой воды с использованием электрохимического метода, хотя к настоящему времени разработаны и другие методы производства тяжелой воды, более экономичные в определенных условиях.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ И ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

1. ГАЗЫ

Основные физико-химические свойства продуктов электролиза воды — водорода и кислорода, а также азота, применяемого для продувки аппаратуры при остановках процесса, и воздуха приведены в табл. I-1.

Таблица I-1. Основные физико-химические свойства газов¹⁻⁴

Свойства	N ₂	O ₂	H ₂	Воздух
Молекулярный вес	28,013	31,999	2,016	28,95
Мольный объем (при 0°С и 760 мм рт. ст.), л	22,4	22,39	22,43	22,46
Температура, °С				
кипения	—195,8	—182,97	—252,8	—192
плавления	—202,86	—218,8	—259,2 *	—213
Критические константы				
температура, °С	—147,13	—118,82	—239,9	—140,7
давление, атм	33,49	49,71	12,8	37,2
плотность, кг/л	0,311	0,430	0,031	0,35
Плотность				
при 0°С и 1 атм, кг/м ³	1,251	1,429	0,0099	1,293
при температуре кипения, кг/л	0,808	1,14	0,0709	0,860
относительная (по воздуху)	0,9673	1,1053	0,0695	1
Удельная газовая постоянная, кал/(кг·град)	70,93	62,12	986,96	68,61
Теплота, ккал/кг				
плавления	6,1	3,3	14,0	—
парообразования (при 1 атм)	47,58	51,5	108,5	49
Объем жидкости, образующейся из 1 м ³ газа (при 15°С и 1 атм), л	1,421	1,150	1,166	1,379
Удельная теплоемкость **, ккал/(кг·град)				
с _p	0,251	0,218	3,408	0,241
с _v	0,178	0,156	2,42	0,172
с _p /с _v	1,40	1,40	1,407	1,40
Теплопроводность **, ккал/(м·ч·град)	0,0196	0,2052	0,140	0,02045
Коэффициент динамической вязкости **, мкпз	165	192	85	169,6

* При давлении 54 мм рт. ст.

** При 0°С и 760 мм рт. ст.

Т а б л и ц а 1-2. Растворимость газов в воде при атмосферном давлении⁴

Температура, °C	Азот + аргон (1,185% Ar)		Кислород		Водород		Воздух, $\alpha \cdot 10^2$
	$\alpha \cdot 10^2$	$q \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^2$	$q \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^2$	$q \cdot 10^4$	
0	2,354	2,942	4,889	6,945	2,143	1,922	2,885
5	2,086	2,600	4,287	6,072	2,044	1,824	2,547
10	1,861	2,312	3,802	5,368	1,955	1,740	2,268
15	1,685	2,085	3,415	4,802	1,883	1,668	2,048
20	1,545	1,901	3,103	4,340	1,819	1,603	1,871
25	1,434	1,751	2,831	3,931	1,754	1,535	1,727
30	1,342	1,624	2,608	3,588	1,699	1,474	1,607
35	1,255	1,501	2,440	3,315	1,666	1,425	1,504
40	1,184	1,391	2,305	3,082	1,644	1,384	1,415
45	1,130	1,300	2,187	2,858	1,624	1,341	1,352
50	1,088	1,216	2,090	2,657	1,608	1,287	1,298
60	1,023	1,052	1,945	2,274	1,600	1,178	1,216
70	0,977	0,851	1,833	1,856	1,600	1,02	1,156
80	0,958	0,660	1,761	1,381	1,600	0,79	1,126
90	0,952	0,33	1,723	0,787	1,600	0,46	1,21
100	0,947	—	1,700	—	1,600	—	1,11

Обозначения: α — коэффициент растворимости, показывающий число объемов газа (при 0° С и 760 мм рт. ст.), растворенного в 1 объеме воды при парциальном давлении газа 760 мм рт. ст. и данной температуре; q — растворимость газа (при общем давлении 760 мм рт. ст.), г/100 г H₂O.

Т а б л и ц а 1-3. Коэффициент α растворимости водорода в водных растворах неорганических веществ⁵

Растворенное вещество	Концентрация раствора, г-экв/л						
	0,5	1	2	3	4	5	6

П р и 15° С

LiCl	—	0,0157	0,0133	0,0112	0,0095	—	—
NaCl	—	0,0143	0,0114	0,0088	0,0069	0,0057	—
NaNO ₃	—	0,0149	0,0120	0,0098	0,0081	0,0067	0,0054
Na ₂ SO ₄	—	0,0137	0,0099	0,0071	—	—	—
Na ₂ CO ₃	—	0,0134	0,0097	0,0069	—	—	—
KCl	—	0,0150	0,0122	0,0099	0,0082	—	—
K ₂ CO ₃	—	0,0134	0,0097	0,0070	0,0051	0,0037	0,0027
CaCl ₂	—	0,0149	0,0119	0,0096	0,0078	0,0064	0,0051
KNO ₃	—	0,0152	0,0128	0,0108	—	—	—
AlCl ₃	—	0,0151	0,0122	0,0099	0,0081	0,0067	0,0055

П р и 25° С

KOH	0,0153	0,0130	—	—	—	—	—
NaOH	0,0151	0,0127	0,0089	0,0066	0,0050	—	—
HCl	0,0170	0,0164	0,0154	0,0146	—	—	—
HNO ₃	0,0172	0,0168	0,0159	0,0159	0,0147	—	—