УДК 621.352

Б.И.АДАМСОН

Московский энергетический институт (технический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Исследовано снижение скорости коррозии цинкового анода химического источника тока (ХИТ) за счет использования ингибиторов, эффективно заменяющих ртуть. Наибольший эффект получен при легировании сплава цинка Pb и Cd в сочетании с введенным в электролит органическим ингибитором.

Research of high-to-low speed transition of corrosion of chemical current source zinc anode due to inhibitors use, which efficiently substitute mercury. There was gotten the best effect by alloying of the zinc alloy of Pb and Cd in combination with introduction of corrosion inhibitors into electrolyte.

Химические источники тока с цинковым анодом используются во многих сферах деятельности человека. Экологичность – главное качество, которым должны обладать ХИТ. Для ХИТ также важны их длительная сохраняемость и высокая емкость. Качества зависят от замедления саморазряда, происходящего из-за коррозии цинка.

Основная часть публикаций по ХИТ с цинковым анодом посвящена борьбе с водородной коррозией цинка при максимально возможном снижении содержания ртути в ХИТ. Множество предложений свидетельствует об актуальности сложной проблемы создания экологичных ХИТ и о ее нерешенности. До настоящего времени в мировой химической науке не создано стройное учение об ингибиторах коррозии. В конкретных случаях проводятся исследования по их подбору, в частности, для ХИТ с цинковым анодом. Цель проекта – создание экологически чистых ХИТ с эффективной заменой ртути ингибиторами коррозии цинка. Для достижения поставленной цели необходимо осуществление следующих задач:

- изучение механизма влияния ингибиторов на замедление скорости коррозии, способов их введения в ХИТ;
- оптимизация состава и природы ингибиторов.

Процессы растворения цинка можно описать системой сопряженных уравнений:

$$\text{А (анодный процесс):}\quad Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

$$\text{К (катодный процесс):}\quad 2H^{+} + 2e \rightarrow H_2\uparrow$$

$$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2\uparrow$$

Для замедления саморазряда ХИТ необходимо снижать скорости реакций.

Торможение катодной реакции достигается за счет введения в цинковый анод примеси металлов, прежде всего ртути. Это снижает скорость растворения цинка из-за высокого перенапряжения выделения водорода на ртути.* Для поиска эквивалентной замены ртути или снижения ее количества многие исследователи предлагают вводить в цинк Pb, In, Bi, Al, Ga, Ca, Cd.

---

* *Дамье В.Н.* Производство первичных химических источников тока / В.Н.Дамье, Н.Ф.Рысухин. М.: Высшая школа, 1980.

Средние результаты испытания объемов газа

Вариант состава элемента	Амальгамирование Hg/Zn, % по массе	Ингибитор	Объем газа, $см^3$	Время разряда элементов PR44, ч/ количество партий
1	0	Нет	0,55	21,5/2
2			0,07	49,5/2
3	0,1	Нет	0,086	51,7/1
4			0,03	81,6/2
5	5,0	Нет	0,042	102,7/5
6	0	А1	Не испытан	69,9/2
7	0,1	А1	0,081	80,8/1
8			Не испытан	89,3/2
9	0	А2	То же	30/1
10	0,1	А2	0,09	Не испытан
11	0,1	П1	0,056	71,5/1
12			0,051	92,7/2
13	0,1	П2	0,043	79,3
14			0,073	84,8/2
15	1,5	А1	0,034	Не испытан
16	1,5	П1	0,047	То же
17	1,5	П2	0,067	«

Примечание. В варианты состава элемента входят нелегированный цинк (1, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 17) и легированный цинк (2, 4, 8, 12, 14).

По нашему мнению, воздействие органических добавок, заменяющих ртуть, также имеет электрохимический характер с замедлением скорости анодной реакции. На пограничном слое кристаллической решетки цинка без ингибитора в электролите диполи воды вырывают атомы цинка из этой решетки. Освободившиеся электроны служат для образования газообразного водорода, а цинк превращается в окисленную форму. Двойной слой не защищен от диполей воды. Происходит анодное окисление цинка. Так как ингибиторы коррозии являются комплексными соединениями, их диполи больше, чем диполи воды. Толщина двойного слоя возрастает, переход диполей воды к границе двойного слоя ограничивается. Окисление цинка замедляется.

В качестве органических добавок в электролит рекомендуется вводить следующие: перфторидные соединения, относящиеся к классу неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ); органические эфирофосфаты и алькеноксидная группа, относящиеся к ионогенным ПАВ; смеси ионогенных и неионогенных ПАВ. Одновременное введение в электролит органических добавок и легирующих присадок в цинк металлов повышает перенапряжение водорода.

Для ХИТ воздушной деполяризации, помимо водородной коррозии, саморазряд усиливается из-за кислородной коррозии цинка. Источник кислорода – поступающий атмосферный воздух. Чтобы компенсировать влияние кислорода, усиливают борьбу с водородной коррозией, увеличивая содержание ртути.

При исследованиях определялось влияние на замедление скорости коррозии легирования Pb (0,4 % от массы цинка) и Cd (0,04 %); введение в электролит органических ионогенных алькеноксидных ПАВ (индекс «А») и неионогенных перфторидных ПАВ (индекс «П») в количестве 0,5 % от массы цинка, комплексного использования Pb и Cd и ПАВ; минимизация содержания Hg.

При исследовании выявляли объем выделяющегося газа из отечественного цинка ПЦ6, проводили сборку и разряд воздушно-цинковых элементов PR44 объемом 0,57 $см^3$ для слуховых аппаратов. Сначала было снижено содержание ртути до 1,67 % от массы элемента (5,0 % от массы цинка). Международные экологические нормы для таких элементов допускают содержание ртути 2 % от массы элемента. При исследованиях по проекту в основной части вариантов содержание ртути составляло всего 0,1 % от массы цинка.

Для определения объемов газа использовались прецизионные коррозиметры с 0,02 $см^3$, помещаемые на 4 ч в термошкаф при температуре 60 °С. Собранные элементы PR44 (26 партий по 5 штук) выдерживались в течение 3-34 суток в лаборатории и разряжались на стенде на резисторы 300 Ом до напряжения 0,9 В (см. таблицу). Для измерений использовались цифровой вольтметр В7-21 и вольтамперметр М2038.

Табличные данные показывают качественную зависимость снижения объема газа и увеличения времени разряда от использования ингибиторов коррозии цинка.

ВЫВОДЫ

1. При легировании неамальгамированного цинка объем выделяющегося газа снижается в 8 раз, а время работы элемента увеличивается в 2,3 раза.

2. При использовании нелегированного неамальгамированного цинка и органического ингибитора время работы элемента увеличилось в 3,2 раза.

3. Результаты испытаний показали, что сочетания органического и неорганического ингибитора при Hg/Zn = 0,1 % по массе мало отличаются от результатов испытаний вариантов при Hg/Zn = 5,0 % по массе.

По результатам исследований на ОАО «Энергия» развернуты испытания серийных батарей «Корунд» с ингибиторами для внедрения в производство, также результаты работ использовались в учебном процессе в курсе лекций «Электрохимическая энергетика».