

УДК 541.135:661.87

*Д.А. Головко, В.Г. Нефедов, Д.В. Гиренко, О.А. Черенкова*

## **ЭЛЕКТРОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ. СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ НА РАЗМЕРЫ ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ КИСЛОРОДНЫХ ПУЗЫРЕЙ**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск**

Методом дисперсионного микрофотоанализа исследован процесс выделения кислорода при электролизе концентрированных щелочных растворов. Изучено влияние концентрации, вязкости растворов и плотности тока на размеры пузырей, образующихся на платиновых и стальных анодах.

### **Введение**

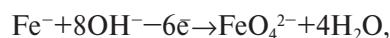
Электролитическое газовыделение – одно из самых распространенных явлений в прикладной электрохимии. Образование газовой фазы является основным или побочным процессом в электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ, производстве водорода, кислорода, хлора, гипохлорита, перманганата калия, диоксида марганца [1–7], в гидроэлектрометаллургии цинка [8], при электроосаждении хрома, при электрохимическом обезжиривании [9, 10], в химических источниках тока [11] и др.

Газовые пузыри, выделяющиеся на электродах, в технологических процессах играют двойную роль. С одной стороны, они экранируют часть электродной поверхности, что ведет к повышению плотности тока [12–14]. Всплывая в электролите, пузыри увеличивают его сопротивление за счет газонаполнения, что приводит к росту энергозатрат [15]. С другой стороны, рост и отвод пузырей от электролов способствуют интенсивному перемешиванию электролита в приэлектродном слое и повышению скорости переноса вещества в зону реакции [16–19].

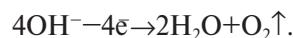
Достаточно полное описание процесса образования, роста, движения газовых пузырей в гравитационном и электрическом полях и их влияние на химико-технологические процессы приведено в [20]. Однако там во всех экспериментах применялись щелочные растворы относительно

небольшой концентрации (~2 М), что оказалось малоинформационным для конкретных технологических процессов с растворами бульших концентраций. Следует также добавить, что экспериментальные данные по выделению кислорода и водорода при электролизе водных растворов щелочей (~8 М OH<sup>-</sup>) получены, в основном, на инертных электродах (Ni, Pt).

Вместе с тем, при решении задач современной прикладной науки требуется проведение исследований как в более концентрированных растворах, так и с применением растворимых анодов. Последнее, в частности обусловлено необходимостью разработки технологии электросинтеза ферратов(VI), суть которого состоит в транспассивном растворении железа в 10–16 М растворах гидроксидов щелочных металлов:



которое сопровождается параллельным выделением кислорода:



Несмотря на то, что газовыделение здесь является побочным процессом и должны приниматься меры по снижению выхода по току кислорода, можно утверждать, что оно будет оказывать существенное влияние на условия синтеза, массо-

перенос и изменение концентрации ферратов в приэлектродном слое. Все это в целом предопределяет интерес к изучению особенностей газовыделения в концентрированных щелочных растворах, а также влияния различных факторов на процессы образования, роста и отвода от электрода газовой фазы, с одной стороны, и синтеза ферратов, с другой. На первом этапе исследований предстояло изучить влияние состава электролита, плотности тока и природы электрода на размеры выделяющихся кислородных пузырей, чему и посвящена представленная работа.

#### Методика экспериментов

Определение отрывных размеров кислородных пузырей при электролизе производилось в 8–16 М растворах гидроксидов натрия или калия методами дисперсионного микрофотоанализа [21].

Принципиальная схема установки для микрофотосъемки приведена на рис.1. Поскольку шлейф всплывающих от электрода пузырей распределен в пространстве (рис. 2), для получения качественного изображения необходим микроскоп с малым собственным увеличением объектива и большим фокусным расстоянием [22]. Потому для съемки использовался микроскоп МБС-9.

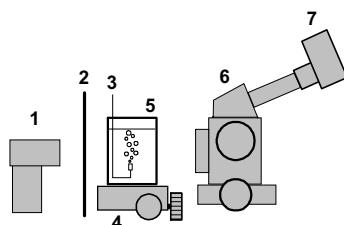


Рис. 1. Принципиальная схема установки для микрофотосъемки: 1 – импульсная лампа-вспышка Sigma EF-500S; 2 – матовый экран; 3 – исследуемый электрод; 4 – микрометрический столик; 5 – ячейка; 6 – микроскоп МБС-9; 7 – цифровая фотокамера Canon A570 IS

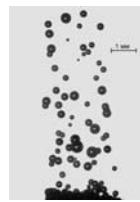


Рис. 2. Внешний вид шлейфа кислородных пузырей в 14 M NaOH

Микрофотосъемка газовых пузырьков проводилась по методу светлого поля через окуляр микроскопа с использованием компактной цифровой фотокамеры Canon A570IS. Камера и микроскоп соединялись между собой с помощью специально изготовленного переходника, обеспечивающего максимальную соосность их оптических систем. Обработка микрофотографий проводилась по методике, подробно описанной в [23].

Электрохимическая ячейка, изготовленная из кварцевого фотостекла, устанавливалась на двухкоординатном монтажном микрометрическом столике, обеспечивающем наведение резкости на электрод или прилегающий к нему слой электролита.

Источником освещения служила импульсная лампа-вспышка Sigma EF500S с регулируемой мощностью светового потока, расположенная на расстоянии 0,2 м до объекта съемки. Время импульса составляло  $10^{-3}$  с, что при его энергии, как правило, не превышающей 1 Дж позволило предотвратить нежелательный разогрев раствора, который неизбежно происходит при использовании традиционных конденсорных источников освещения с лампой накаливания.

В качестве исследуемых были использованы электроды, изготовленные из платины или стали марки Ст3пс. Известно, что большое влияние на размеры пузырьков оказывает состояние поверхности электрода. Шероховатость поверхности улучшает смачиваемость поверхностей при краевых углах меньше  $90^\circ$  и ухудшает ее при  $Q > 90^\circ$  в соответствии с формулой (1) [24].

$$\sigma_{\text{ГЖ}} = \frac{\zeta(\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}})}{\cos \Theta}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{ГЖ}}$ ,  $\sigma_{\text{ТГ}}$ ,  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  – поверхностное натяжение на границах раздела фаз «газ-жидкость», «твердое тело-газ», «твердое тело-жидкость», соответственно;  $\zeta \geq 1,5-2,5$  – фактор шероховатости;  $Q$  – краевой угол смачивания.

Поскольку при прочих равных условиях, это сказывается на размерах пузырьков, для уменьшения влияния этого невоспроизводимого фактора во всех экспериментах использовались только полированные электроды. Полировка осуществлялась при помощи алмазной пасты ACM 1/0 НОМ с зерном до 1 мкм, на фетровых и замшевых дисках. После полировки электроды промывались этиловым спиртом, водой и раствором щелочи.

Для оценки линейных размеров газовых пузырьков при различных фиксированных увеличениях микроскопа предварительно был сфотографирован объект-микрометр ОМП (ЛОМО) с ценой деления 0,1 мм. Как показала практика оценки размеров пузырьков, выделяющихся при электролизе, при одних и тех же условиях эксперимента (концентрация электролита, температура, плотность тока), диаметры пузырьков могут значительно отличаться, что скорее всего связано с энергетической неоднородностью поверхности электрода [5]. Поэтому необходимо говорить о средних диаметрах пузырьков и дисперсии их распределения по размерам. Средние диаметры пузырьков рассчитывались по формуле (2), а дисперсии распределения – по формуле (3):

$$d_{CP} = \frac{\sum (n_i d_i)}{N_{\Pi}}, \quad (2)$$

где:  $n_i$  — число пузырьков диаметром  $d_i$ ;  $N_{\Pi}$  — общее число пузырей в статистическом ансамбле.

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (n_i d_i^2)}{N_{\Pi}} - d_{CP}^2}. \quad (3)$$

### Результаты и обсуждение

Типичный вид кривых распределения кислородных пузырей по размерам показан на рис. 3.

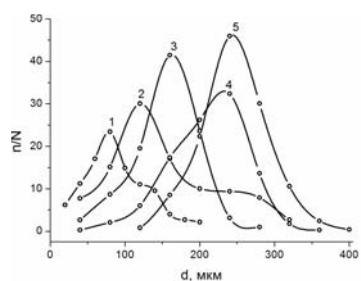


Рис. 3. Кривые распределения пузырьков  $O_2$  по размерам при плотности тока  $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в растворах  $\text{NaOH}$ : 1 — 8 M; 2 — 10 M; 3 — 12 M; 4 — 14 M; 5 — 16 M. Pt электрод

На рисунке 4 приведены кривые зависимости средних размеров пузырьков от плотности тока при различных концентрациях натриево-гидроксидного раствора.

Зависимость средних размеров пузырей от плотности тока при разных концентрациях показана на рис. 4. Из рисунка видно, что с ростом плотности тока средние размеры пузырей увеличиваются, что вероятно связано с большим потоком растворенного газа к поверхности пузырей, как это наблюдалось и при меньших концентрациях электролита [5].

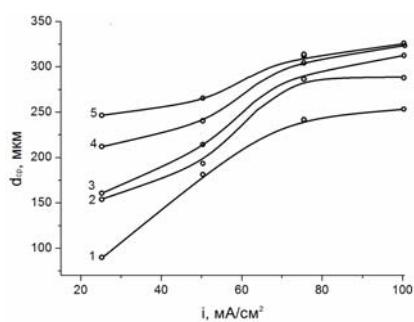


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра пузырьков кислорода от плотности тока при различных концентрациях  $\text{NaOH}$ : 1 — 8 M; 2 — 10 M; 3 — 12 M; 4 — 14 M; 5 — 16 M. Pt электрод

С повышением концентрации раствора величина отрывных размеров пузырей также возрастает, рис. 5.

Очевидно, что повышение средних размеров пузырей с ростом концентрации гидроксида на-

трия связано с особенностями динамики роста и отвода пузырей от электрода. Известно, что с ростом концентрации раствора увеличивается его вязкость. В более вязких растворах скорость вскрытия пузырей меньше, а время их прибывания в приэлектродном слое, пересыщенном растворенным кислородом — больше. Поэтому пузыри успевают вырасти до тем больших размеров, чем больше концентрация и вязкость раствора.

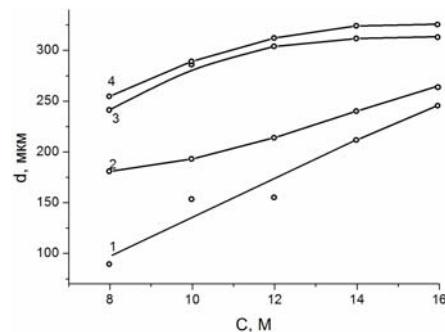


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра от концентрации раствора, при различных плотностях тока: 1 —  $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 2 —  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 3 —  $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 4 —  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Pt электрод

Для проверки этого предположения нами были проведены аналогичные эксперименты с растворами гидроксида калия, вязкость которого значительно меньше (таблица).

### Зависимость динамической вязкости гидроксидов натрия и калия от концентрации

Концентрация, М	8	10	12
$\eta(\text{NaOH})$ , Па·с	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$11,7 \cdot 10^{-3}$
$\eta(\text{KOH})$ , Па·с	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$

Зависимость средних размеров кислородных пузырей от концентрации гидроксида калия показана на рис. 6.

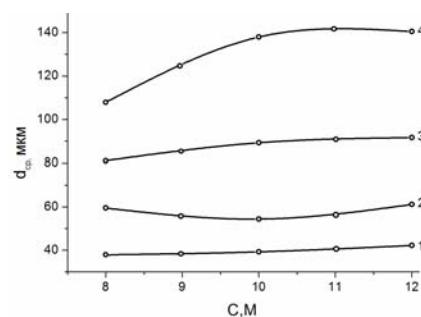


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра пузырька кислорода от концентрации раствора  $\text{KOH}$  при различной плотности тока: 1 —  $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 2 —  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 3 —  $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 4 —  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Pt электрод

Из рисунка следует, что увеличение размеров пузырьков с ростом концентрации гидроксида калия выражено значительно меньше, чем для растворов гидроксида натрия, (рис. 5). Это под-

тврждает высказанные выше предположения, поскольку увеличение вязкости при повышении концентрации у гидроксида калия относительно невелико и значительно меньше, чем у гидроксида натрия (таблица). Следует обратить внимание, что средние размеры кислородных пузырей в гидроксида калия колеблются от 40 до 140 мкм, а в растворах гидроксида натрия – составляют от 80 до 320 мкм при одинаковых плотностях тока. Увеличение размеров пузырей примерно в два раза удовлетворительно коррелирует с увеличением вязкости раствора, также примерно в два раза.

Необходимо отметить, что дисперсии распределения пузырей по размерам также возрастают с увеличением концентрации (рис. 7) и плотности тока.

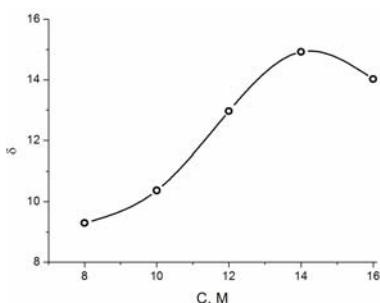


Рис. 7. Зависимость дисперсии от концентрации раствора NaOH при плотности тока 6  $\text{mA}/\text{cm}^2$

Это указывает на то, что с ростом этих параметров увеличивается количество факторов, влияющих на равновесие пузырей на электродной поверхности.

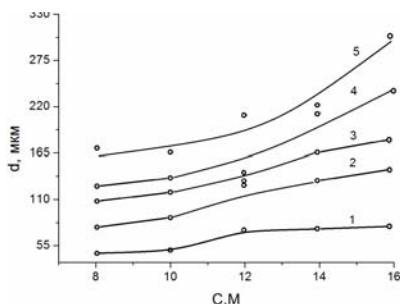


Рис. 8. Зависимость средних диаметров пузырьков кислорода от концентрации раствора NaOH при электролизе со стальным анодом. Плотность тока: 1 – 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 2 – 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 3 – 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 4 – 35  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; 5 – 45  $\text{mA}/\text{cm}^2$

На следующем этапе аналогичные эксперименты были проведены в растворах гидроксида натрия на стальном электроде (Ст3пс). Основное отличие заключалось в том, что в условиях опытов изначально блестящая полированная поверхность электрода в процессе электролиза становилась матовой и происходило частичное растворение стального анода. Из кривых зависимости сред-

них размеров пузырей кислорода, выделяющихся на стальном электроде, представленных на рис. 8, 9 видно, что размеры пузырей также имеют тенденцию к увеличению при повышении плотности тока и концентрации электролита. Можно отметить, что размеры пузырей, выделяющихся на стали примерно в полтора раза меньше, чем размеры пузырей, выделяющихся на платиновых электродах, при прочих равных условиях. Причиной этого, вероятно, является изменение смачиваемости электрода за счет повышения его шероховатости (формула (1)) и/или формирование на поверхности электрода слоя оксидов с иной смачиваемостью.

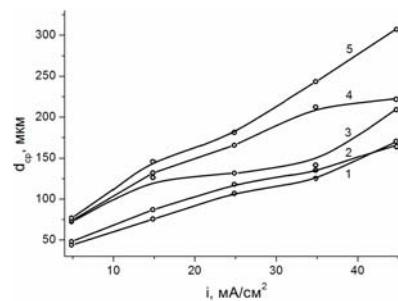


Рис. 9. Зависимость средних диаметров пузырьков кислорода от плотности тока при электролизе со стальным анодом в растворах NaOH концентраций: 1 – 8 M; 2 – 10 M; 3 – 12 M; 4 – 14 M; 5 – 16 M

### Выводы

Установлено, что при электролизе концентрированных щелочных растворов средние размеры кислородных пузырьков увеличиваются с ростом плотности анодного тока. Это обусловлено тем, что с ростом плотности тока толщина приэлектродного слоя раствора, пересыщенного растворенным газом, возрастает, повышается и величина пересыщения в нем. В результате чего увеличивается поток растворенного газа к пузырю и за время его нахождения в приэлектродном пересыщенном слое электролита он успевает вырасти до больших размеров. В пользу этого положения свидетельствует выявленная зависимость размеров пузырьков от вязкости раствора: скорость отвода пузырьков от электрода в более вязких растворах снижается, а время контакта с пересыщенным электролитом возрастает, что, в конечном итоге, и приводит к увеличению размеров пузырьков при повышении вязкости растворов.

Во всех экспериментах кривые распределения пузырьков по размерам сохраняют форму Гауссiana. Ассоциации пузырьков в исследуемом диапазоне плотностей тока не происходит, хотя имеется тенденция увеличения дисперсий распределения с ростом плотности тока. Это позволяет предположить, что ассоциация пузырьков кислорода, наблюдавшаяся в более разбавленных растворах, возможна при повышенных плотностях тока.

Замена платиновых электродов на стальные сопровождается уменьшением средних размеров кислородных пузырей при прочих равных условиях. Вероятно, последнее связано с изменением шероховатости поверхности анода при растворении или образовании на его поверхности оксидной пленки с меньшими краевыми углами смачивания.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. – М.: Химия, 1989. – 236 с.
2. Фиошин М.Я. Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. – М.: Химия, 1985. – 286 с.
3. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
4. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.
5. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений. – М.: Химия, 1984. – 160 с.
6. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: Высш. шк., 1980. – 423 с.
7. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. – Ч.1. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. – Х.: ВАТ Видавництво «Пропор», 2002. – 254 с.
8. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. Технічна електрохімія. – Ч.4. Гідроелектрометалургія. – Х.: ВАТ Видавництво «Пропор», 2012. – 494 с.
9. Гальванотехника: Справ. изд. / сост. Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
10. Черкез Б.М., Богорад Л.Я. Хромирование. – Л.: Машиностроение, 1978. – 102 с.
11. Химические источники тока. Справочник / Ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Издат. МЭИ, 2003. – 740 с.
12. Sides P.S., Tobias C.W. Primary potential and current distribution around a bubble on an electrode // J. of Applied Electrochemistry. – 1980. – Vol.10. – № 2. – P.288-291.
13. Sides P.S., Tobias C.W. The influence of attached bubbles potential on potential drop and current distribution at gas evolving electrode // J. of the Electrochemical Society. – 1982. – Vol.143. – № 2. – P.331-343.
14. Cheng K.J., Chaddock J.B. Effect of an electric field on bubble growth rate // Int. Commun. Heat and Mass Transfer. – 1985. – Vol.12. – № 3. – P.259-268.
15. Гасенко В.Г. О моделях расчета распределения газосодержания при течениях двухфазных смесей в вертикальном канале // Газожидкостные течения / Ред. В.Г. Гасенко и И.С. Исакова. – Новосибирск: Ин-т теплофизики. – 1990. – С.3-19.
16. Jbl N. Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasruhrung // Chemie-Ingenieur Technik. – 1971. – Bon.43. – № 4. – S.202-205.
17. Janssen L.J.J., Hoogland J.G. The effect of electrolytically evolved gas bubble on the thickness of the diffusion layer // Electrochirica Acta. – 1970. – Vol.15. – № 6. – P.1013-1023.
18. Janssen L.J.J., Barendrecht E. Mass transfer at gas evolving electrodes // Electrochimica Acta. – 1985. – Vol.30. – № 4. – P.549-555.
19. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. – М.: Химия, 1970. – 264 с.
20. Нефедов В.Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил. – Днепропетровск: Изд-во УГХТУ, 2008. – 292 с.
21. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
22. Блейкер А. Применение фотографии в науке. – М.: Мир, 1980. – 246 с.
23. Статистика распределения размеров пузырьков по размерам при электролизе воды / В.Г. Нефедов, В.М. Серебрятский, О.В. Паламарчук, О.С. Ксенжек // Электрохимия. – 1987. – Т.23. – № 10. – С.1382-1386.
24. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.

Поступила в редакцию 10.06.2013