

В.Г. Нефедов, проф, д-р техн. наук, зав. кафедрой ЭиПТ;
 Д.А. Головки, доц., канд. хехн. наук; А.Г. Атапин
 (УГХТУ, г. Днепропетровск)

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ФЕРРАТОВ

Электрохимическим способом феррат железа получают транс-пассивным растворением железных анодов в растворах гидроксидов натрия или калия концентрацией от 8 до 16 моль/л [1,2]. Побочным анодным процессом является выделение кислорода, а катодным – выделение водорода. Образовавшиеся на электродах пузыри оказывают значительное влияние на энергетику и кинетику процесса электрохимического синтеза. Ранее процессы газовой выделении на электродах исследовались в водных растворах, концентрация которых не превышала 2 моль/л. Данных о размерах пузырей в концентрированных щелочных растворах в диапазоне плотностей тока от 10 до 100 мА/см² практически нет, что препятствует разработке новых технологий с уменьшенным расходом электроэнергии. Это определило интерес к данным исследованиям.

Методика экспериментов

Определение отрывных размеров кислородных и водородных пузырей при электролизе производилось в 8-16 М растворах гидроксидов натрия или калия методами дисперсионного микрофотоанализа. Съёмка производилась через микроскоп МБС-9 цифровой фотокамерой Canon A570IS. В качестве катодного материала применялась сталь СтЗПС. Electrodes полировались при помощи алмазной пасты АСМ 1/0 НОМ с зерном до 1 мкм, на фетровых и замшевых дисках. После полировки электроды промывались этиловым спиртом, водой и раствором щелочи.

Размеры газовых пузырьков измерялись на позитивных отпечатках при 50-кратном увеличении при помощи шаблона с градацией размеров от 20 до 500 мкм и шагом 20 мкм. Набирался статистический ансамбль из 300-500 пузырей, и рассчитывались их средние диаметры (1)

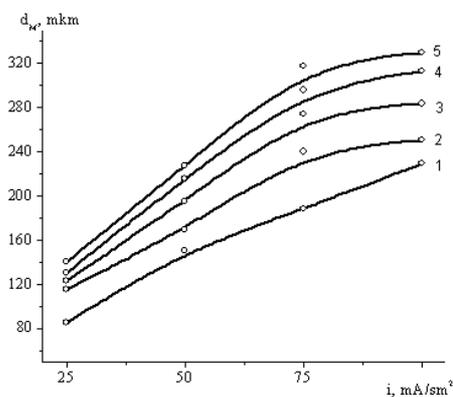
$$d_M = \frac{\sum(n_i d_i)}{N_{\Pi}}, \quad (1)$$

где: n_i - число пузырьков диаметром d_i ; N_{Π} - общее число пузырей в статистическом ансамбле.

Результаты экспериментов

При выделении газов при плотностях тока до 100 мА/см² форма кривых распределения представляет собой почти классические

гауссианы, что свидетельствует о действии только одного механизма отвода пузырей. Пример полученных зависимостей средних размеров кислородных пузырей, выделяющихся на никелевом электроде от плотности тока при разных концентрациях гидроксида натрия показана на рис. 1.



1–8 М; 2–10 М; 3–12 М;
4–14 М; 5–16 М.

Материал анода: СтЗпс.

Рисунок 1 - Зависимость средних диаметров пузырьков кислорода от плотности тока при различных концентрациях NaOH

При выделении кислорода в гидроксиде калия тенденция изменения диаметров пузырей от плотности тока и концентрации электролита сохранялась, хотя их размеры были значительно меньше.

При выделении водорода в растворах гидроксидов натрия и калия также наблюдается увеличение размеров пузырей с ростом плотности тока. При этом, размеры водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия, примерно в два раза больше размеров пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида калия при тех же плотностях тока.

Анализ факторов, влияющих на размеры пузырей

В условиях, близких к равновесию, размеры пузырей предложено определять по формуле Фритца, учитывающей поверхностное натяжение и величину краевого угла смачивания

$$d = 0,0208\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{lg}}{g(\rho_l - \rho_g)}}, \quad (2)$$

где σ_{lg} – поверхностное натяжение раствора на границе с воздухом, ρ_l – плотность жидкости, ρ_g – плотность газа, Θ – краевой угол смачивания.

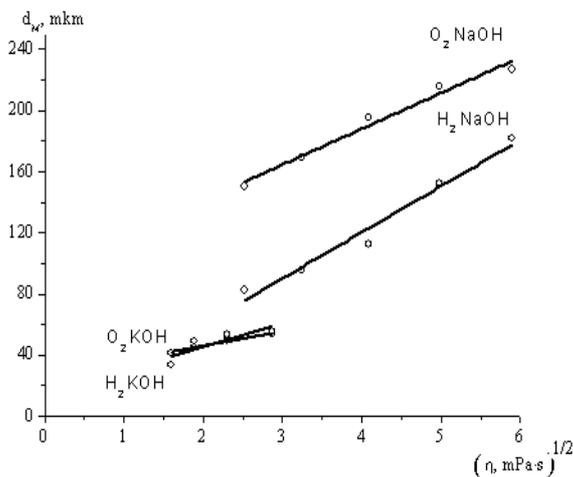
Из зависимости поверхностного натяжения и плотности растворов гидроксида натрия от концентрации, приведенной в табл.1. видно, что в указанном диапазоне и плотность, и поверхностное натяжение возрастают, примерно в 1,4 раза. То есть, диаметры пузырей по формуле (2) должны оставаться примерно одинаковыми. Более того, влияние плотности тока на размеры пузырей в формуле Фритца не учитывается.

**Таблица 1 - Плотность, поверхностное натяжение
и вязкость растворов NaOH и KOH**

Концентрация, М	2	8	10	12	14	16
ρ NaOH, г/см ³	1,078	1,271	1,325	1,374	1,419	1,461
σ NaOH, мН/м	76,5	88,5	92,5	96	101	108
η (NaOH), Па·с		$6,35 \cdot 10^{-3}$	$10,55 \cdot 10^{-3}$	$16,67 \cdot 10^{-3}$	$24,82 \cdot 10^{-3}$	$34,76 \cdot 10^{-3}$
η (KOH), Па·с		$2,55 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	-

Проведенные нами расчеты на основании теории плоского зародыша [3,4] показали, что увеличение размеров пузырей при повышении плотности тока может происходить за счет увеличения диаметра основания пузыря.

Как отмечено выше, в растворах гидроксида калия размеры пузырей меньше, чем в гидроксиде натрия. Растворы одинаковых концентраций имеют примерно одинаковое поверхностное натяжение, но разную вязкость, (см. таблицу). Поэтому теория плоского зародыша была дополнена членами, позволяющими учесть изменение размеров основания образующегося пузыря при изменении вязкости раствора. Расчеты показали, что размеры пузырей должны меняться как $d = f(\sqrt{\eta})$. Зависимости размеров пузырей от корня квадратного из вязкости при одинаковых плотностях тока показаны на рис.2.



**Рисунок 2 - Зависимость размеров кислородных и водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксидов натрия и калия, от вязкости растворов.
Плотность тока при выделении газов -50 мА/см².
Материал электрода – СтЗпс**

Из рисунка видно, что размеры пузырей в растворах гидроксидов натрия и калия значительно отличаются. Нарушение пропорциональности «размер пузыря-вязкость» при переходе от одного электролита к другому указывает на влияние не только его вязкости, но и природы.

При растворении газ занимает пустоты в довольно рыхлой структуре воды. Но эти, же пустоты могут занимать ионы электроли-

та. Ионы натрия – положительно гидратированы и встраиваются в структуру воды с минимальными искажениями. Ионы калия – отрицательно гидратированы. За пределами первичной оболочки собственная структура воды разрушается, освободившиеся молекулы воды занимают пустоты в структуре. Диффузия растворенных газов также происходит по пустотам в структуре воды. Если они заняты, то очень быстро создается локальное пересыщение приэлектродного слоя и образуется множество центров роста пузырей, и от электрода отводится большое количество мелких пузырей.

Выводы

- Экспериментально определены размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся на стальных и никелевых электродах в растворах NaOH и KOH концентрацией от 8 до 16М.
- Расчеты по теории плоского зародыша показали, что увеличение размеров пузырей с ростом плотности тока и вязкости раствора можно объяснить увеличением диаметров их прикрепления к электроду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alsheyab M., Jiang Jia-Qia, Stanford C. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review // J. of Environmental Management. – 2009. – Vol.90. – P.1350-1356.
2. Mácová Z., Bouzek K., Hives J., Sharma V.K., Terryn R.J., Baum J.C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) // Electrochimica acta. – 2009. – vol. 54. – P. 2673–2683.
3. Нефедов В.Г. О механизме образования зародыша газового пузырька при электролизе воды // Электрохимия. – 1993. – Т. 26. – № 11. – С. 1378-1380.
4. Нефедов В.Г. Кинетика образования плоского зародыша газового пузыря// Электрохимия. –1997. – Т. 33. – № –10. – С. 815-818.