

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ *

Изучены основные факторы, влияющие на параметры образующейся газовой фазы в электрохимических технологиях. Исследовано влияние величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда (ПНЗ) и плотностей тока в интервале от 1000 до 10000 А/м² на отрывные размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся при электролизе воды. Показано, что при электролизе растворов гидроксида натрия, серной кислоты и сульфата натрия с разным составом и рН при ионной силе, равной 2, большое отклонение потенциала электрода от ПНЗ определяет значительное уменьшение размеров пузырей по сравнению с равновесными; в разных условиях электролиза размеры пузырей зависят, главным образом, от величины плотности тока.

Электролиз воды — широко распространенный процесс в электрохимических технологиях — электрохимическом синтезе неорганических и органических веществ, гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике. При этом образование газовой фазы может быть как основным, так и побочным процессом. Это определяет чрезвычайно широкий диапазон требований к процессу разложения воды. В некоторых производствах перенапряжение выделения газов должно быть минимальным, в других — электролиз воды желательно подавить; размеры пузырей должны быть максимальными, для ускорения их отвода из реакционной зоны, или минимальными, для увеличения их количества и повышения эффективности процессов обработки поверхности. Поэтому определить единые требования к параметрам выделяющейся газовой фазы практически невозможно. Тем не менее существуют общие закономерности образования и роста пузырей газа, выделяющихся при электролизе воды.

Размеры пузырей на электродной поверхности обычно рассматриваются для двух случаев — равновесия и электролитического выделения. В условиях равновесия параметры пузырька на электроде определяются термодинамикой поверхностей раздела фаз газ—жидкость, газ—твердое тело и твердое тело—жидкость, а силы прилипания и архимедова уравнивают друг друга:

$$F_A = F_S, \quad (1)$$

где $F_A = v\rho g = (\pi d^3)/6\rho g$ — архимедова сила; $F_S = \pi a\sigma_{GL}\sin\Theta$ — сила прилипания; v — объем пузыря; d — диаметр пузыря; g — ускорение силы тяжести; ρ — плотность жидкости; $a = d\cos\Theta$ — диаметр основания пузырька; σ_{GL} — поверхностное натяжение на границе газ—жидкость; Θ — краевой угол смачивания.

Соотношение поверхностных натяжений на границе раздела фаз реализуется через краевой угол смачивания:

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}}, \quad (2)$$

где σ_{SG} — поверхностное натяжение на границе твердое тело—газ; σ_{SL} — поверхностное натяжение на границе твердое тело—жидкость.

Из соотношения (1) следует, что условиям равновесия соответствует одна определенная величина равновесного диаметра пузыря:

$$d = \sin\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{GL}}{g(\rho_L - \rho_G)}}. \quad (3)$$

Связь отрывных размеров газовых или паровых пузырей (и их объемов) с поверхностным натяжением жидкости была экспериментально подтверждена как для электролиза, так и для кипения в работах [1—5].

В электрохимических системах величины поверхностного натяжения на границе твердое тело—жидкость—газ дополнительно зависят от потенциала электрода. Было показано, что минимальная смачиваемость и максимальные размеры пузырей соответствуют потенциалу электрода, равному потенциалу нулевого заряда (ПНЗ) [5, 6]. В этих работах пузырь газа известного размера прикреплялся к поверхности платинового электрода, электрод поляризовался и регистрировался потенциал, при котором происходил отрыв пузыря. Зависимость размеров пузырьков от потенциала по форме полностью повторяла электрокапиллярную кривую — максимальный диаметр соответствовал точке ПНЗ и уменьшался по мере отклонения потенциала электрода. ПНЗ платины зависит от очень большого числа факторов — состава

* Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект №Ф-25.3-079.

и концентрации раствора, адсорбции на поверхности электрода H^+ или OH^- -ионов, от величины рН растворов. Поэтому в разных источниках приводятся различные величины, например:

$$E_{ZC} = 0.28 - 0.04pH \quad [7]; \quad (4)$$

$$E_{ZC} = 0.56 - (0.067 \div 0.059)pH \quad [8]. \quad (5)$$

Полученные Фрумкиным и Кабановым материалы по влиянию потенциала электрода на отрывные размеры пузырей цитируются в ряде монографий и учебников в применении к электролизу воды [9—11]. При этом в них отмечается, что при электролизе большие пузыри выделяются при потенциалах электрода, близких к ПНЗ. Однако упускается из виду, что при электролизе воды условия существования пузырей на поверхности электрода кардинально отличаются от условий равновесия — за счет электрохимической реакции меняется рН приэлектродного слоя, приэлектродный слой пересыщен растворенным газом. При этом величина пересыщения обуславливается именно плотностью тока, а не потенциалом электрода [12—15]. Величина пересыщения определяет динамику роста пузыря [16] и условия влияния на пузырь инерциальных сил [17]. Кроме того, на пузыри могут действовать силы электрического поля, обусловленной плотностью тока [18—20]. Установлению пределов влияния потенциала электрода и электродной плотности тока на размеры выделяющихся пузырей посвящена данная работа.

Полученная Фрумкиным и Кабановым зависимость отрывных диаметров пузырей от отклонения потенциала электрода от ПНЗ (цитируется по [6]) была перестроена нами в координатах отрывной диаметр пузыря — абсолютная величина отклонения потенциала от ПНЗ в вольтах (рис. 1). За величину ПНЗ ртутного электрода в кислой

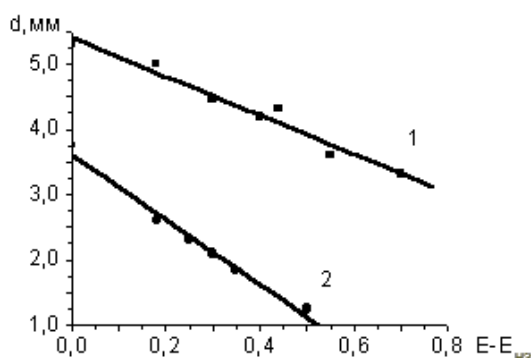


Рис. 1. Зависимость отрывных диаметров пузырей от величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ: 1 — для серной кислоты; 2 — для сульфата натрия.

среде принята величина потенциала -0.35 В, соответствующая максимальным размерам пузырей. В нейтральной среде сульфата натрия ПНЗ должен сместиться в отрицательную сторону примерно на 280 мВ (4).

Из рис. 1 видно, что отрывные размеры равновесных пузырей уменьшаются по мере отклонения потенциала от ПНЗ и зависят также от природы растворенного вещества — в кислой среде размеры пузырей больше, чем в сульфате натрия.

Нами для определения отрывных размеров кислородных и водородных пузырей использовались растворы сульфата натрия, серной кислоты и гидроксида натрия при различном их соотношении. Изучение выделения газа проводилось в растворах при ионной силе $J=2$, с разными величинами рН:

H_2SO_4 0.66 М,	рН 0.88;
H_2SO_4 0.0066 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 2.88;
H_2SO_4 0.00066 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 3.88;
Na_2SO_4 0.66 М,	рН 6.5;
$NaOH$ 0.002 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 11.1;
$NaOH$ 0.02 М + Na_2SO_4 0.66 М,	рН 12.1;
$NaOH$ 2 М,	рН 14.1.

Для растворов серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия указанных концентраций величины поверхностного натяжения составляют, соответственно, 74.5, 76 и около 75 мН/м. Плотности растворов также меняются мало, в пределах 1060—1080 г/л [21]. Таким образом, подкоренное выражение (формула (3)), меняется мало; все изменения размеров пузырей должны быть связаны с изменением величины краевого угла смачивания за счет отклонения потенциала электрода от ПНЗ.

В экспериментах использовались платиновые электроды, которые предварительно полировались, обезжиривались этиловым спиртом и поляризовались анодно или катодно в течение одного часа при плотности тока 1000 А/м^2 . Размеры пузырей, выделяющихся при плотностях тока 1000, 5000 и 10000 А/м^2 , определяли методом статистического микрофотоанализа [22]. В этих же растворах были сняты поляризационные кривые выделения кислорода и водорода. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод; результаты измерений пересчитывались на шкалу водородного электрода сравнения. Для питания электролиза использовался источник питания Б5-43, потенциалы электрода при заданных плотностях тока измерялись с помощью цифрового вольтметра В7-16А.

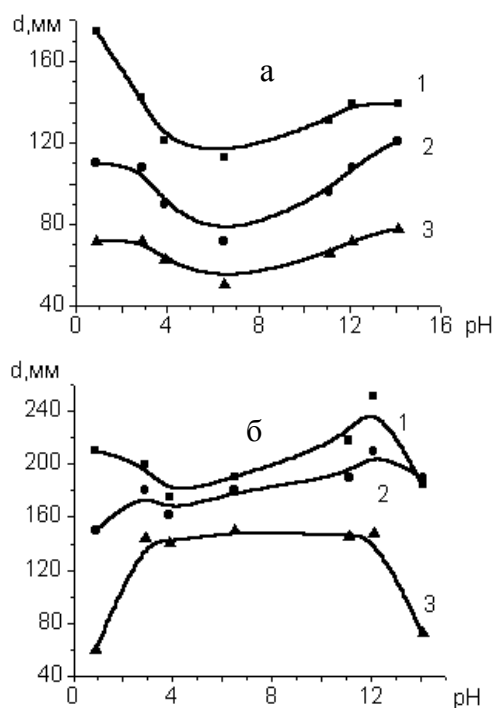


Рис. 2. Зависимости средних размеров водородных (а) и кислородных (б) пузырей от величины pH раствора. Плотности тока газовыделения, А/м²: 1 — 10000; 2 — 5000; 3 — 1000.

Средние размеры кислородных и водородных пузырьков, выделяющихся в указанных условиях, приведены на рис. 2, а и б. Из рисунка видно, что отрывные размеры выделяющихся пузырей значительно меньше, чем в условиях равновесия (50—140 мкм вместо 1—5 мм). При одинаковых плотностях тока минимальные размеры водородных пузырей наблюдаются в растворе сульфата натрия и увеличиваются при повышении и понижении pH объема раствора. При этом в чистой кислоте размеры водородных пузырей больше, чем в чистой щелочи.

Для кислородных пузырей (рис. 2, б) можно отметить, что при больших плотностях тока их размеры при разных pH объема раствора меняются относительно мало. Для плотности тока 1000 А/м² наблюдается картина, обратная выделению водорода: максимальные размеры выделяющихся пузырей (140 мкм) наблюдаются в растворе сульфата натрия и примерно в два раза меньше — в растворах серной кислоты и гидроксида натрия.

Реакция разложения воды на электродах приводит к изменению pH приэлектродного слоя. Введение буферных добавок для стабилизации pH в указанном диапазоне плотностей тока не эффективно. Поэтому в нашей работе принималось во

внимание изменение pH приэлектродного слоя (по сравнению с pH объема раствора) за счет протекания электрохимической реакции [23]. Зависимость pH растворов серной кислоты, сульфата натрия и гидроксида натрия разных концентраций от плотности тока при выделении водорода и кислорода приведены в таблице, из которой видно, что в достаточно концентрированных растворах серной кислоты и гидроксида натрия изменение поверхностной концентрации ионов гидроксида или гидроксония относительно невелико. Сложнее дело обстоит с растворами концентрацией меньше 0.1 моль/л. В этом случае при плотности тока 10000 А/м² при выделении кислорода в щелочи, поверхностный pH меняется примерно от 12.8 до 1.0, а при выделении водорода в 0.01 М растворе серной кислоты при плотности тока 5000 А/м² наблюдается подщелачивание прикатодного слоя до pH~10. При электролизе сульфата натрия pH прианодного слоя достигал 13.3 при выделении водорода и 0.5 при выделении кислорода (плотность то-

Зависимость pH на поверхности электрода от плотности тока, концентрации и природы электролита

<i>i</i> , А/м ²	Концентрация раствора, н.					
	1		0.1		0.01	
	pH O ₂	pH H ₂	pH O ₂	pH H ₂	pH O ₂	pH H ₂
Na₂SO₄						
100	2.30	12.00	1.95	11.75	1.74	11.55
500	1.52	12.40	1.54	12.25	1.58	12.3
1000	1.39	12.70	1.25	12.65	1.39	12.6
2000	—	13.00	—	—	1.26	12.9
5000	1.05	13.17	1.09	13.05	—	12.9
10000	0.47	13.38	0.87	13.39	—	—
H₂SO₄						
100	0.85	0.89	1.47	1.59	2.20	2.36
500	0.75	0.91	1.42	1.65	1.82	2.46
1000	0.73	0.92	1.38	1.67	1.70	2.76
2000	—	—	1.32	—	—	10.73
5000	0.63	0.93	1.29	1.82	1.40	—
10000	0.53	0.94	1.21	1.98	—	—
NaOH						
100	13.82	13.83	12.68	12.94	2.19	12.00
500	13.81	13.83	12.50	13.00	1.89	12.10
1000	13.80	13.84	12.06	13.10	1.75	12.33
2000	—	—	3.70	13.17	1.76	12.36
5000	13.76	13.89	2.62	13.20	1.33	12.66
10000	13.70	14.00	1.02	13.48	—	—

ка 10000 А/м^2). Для перехода к зависимости размеров пузырей от величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ учитывались именно поверхностные величины рН.

Зависимость размеров водородных и кислородных пузырей от абсолютной величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда в растворах с ионной силой 2 приведена на рис. 3, а и б. Из рис. 3, а следует, что при плотностях тока 1000 и 5000 А/м^2 размеры выделяющихся при электролизе водородных пузырей почти не меняются в достаточно широком интервале отклонения потенциала от ПНЗ. При плотности тока 10000 А/м^2 наблюдается некоторое уменьшение отрывных диаметров пузырей. В то же время увеличение плотности тока приводит к повышению размеров пузырей. При одних и тех же отклонениях потенциала от ПНЗ, например 1.2 В , при плотностях тока 1000 , 5000 и 10000 А/м^2 размеры пузырей составляют 60 , 100 и 150 мкм .

При выделении кислорода (рис. 3, б) наблюдается не уменьшение, а рост размеров пузырей с увеличением отклонения потенциала электрода от ПНЗ. При этом необходимо отметить, что величина отклонения потенциала электрода от ПНЗ значительно больше, чем при выделении водорода. Проанализируем полученные результаты.

Во-первых, при электролизе воды образуются пузыри, диаметры которых примерно на порядок или два порядка меньше равновесных. Это означает, что сила прилипания пузыря при потенциалах реального электролиза примерно в 10^3 — 10^6 раз меньше, чем равновесного.

Во-вторых, в условиях электролиза при увеличении отклонения потенциала электрода от ПНЗ наблюдается как уменьшение размеров пузырей (выделение водорода), так и их увеличение (выделение кислорода). Следовательно, однозначной связи размеров пузырей при электролизе воды с отклонением потенциала от ПНЗ не существует.

В третьих, с ростом плотности тока в указанных растворах наблюдается увеличение размеров пузырей при постоянной величине отклонения потенциала электрода от ПНЗ.

Повышение отрывных размеров пузырей с ростом плотности тока можно объяснить с помощью теории образования плоского зародыша [24, 25]. Было показано, что увеличение плотности тока и пересыщения приэлектродного слоя жидкости растворенным газом приводит к возрастанию диаметра плоского зародыша, являющегося основанием растущего сферического пузыря. Уменьшение размеров пузырей с ростом плотности тока мо-

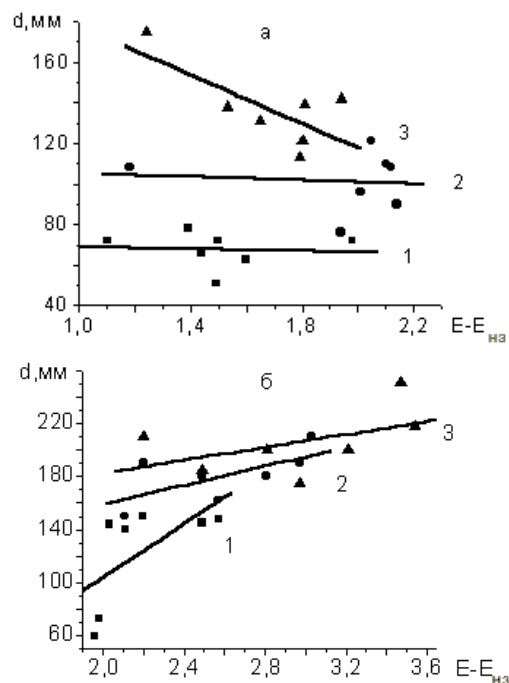


Рис. 3. Зависимость размеров водородных (а) и кислородных (б) пузырей от величины отклонения потенциала электрода от потенциала нулевого заряда. Плотности тока газовой выделения, А/м^2 : 1 — 1000; 2 — 5000; 3 — 10000.

жет быть связано с их электрическим зарядением и действием дополнительных отрывных сил электрической природы [18—20].

Из приведенных данных можно сделать вывод, что значительные величины отклонения потенциала электрода от ПНЗ приводят к резкому увеличению поверхностного натяжения электрод—электролит. Хорошо смачиваемые поверхности анодов и катодов во всех средах для всех плотностей тока являются общей базой для электролитического выделения мелких пузырей.

При электролизе воды некоторое увеличение или уменьшение размеров пузырей связано не с отклонением от ПНЗ, а с факторами электролиза, определяемыми плотностью тока: пресыщением приэлектродного слоя растворенным газом, динамикой роста пузырей, дополнительным действием инерциальных сил и сил электрической природы. Под действием этих сил размеры пузырей могут как увеличиваться, так и уменьшаться, в зависимости от конкретных условий.

РЕЗЮМЕ. Вивчено основні фактори, що впливають на параметри газової фази, що утворюється в електрохімічних технологіях. Досліджено вплив величини від-

хилення потенціалу електрода від потенціалу нульового заряду (ПНЗ) та густини струму в інтервалі від 1000 до 10000 А/м² на відривні розміри кисневих і водневих пузирів, що виділяються при електролізі води. Показано, що при електролізі розчинів гідроксида натрію, сірчаної кислоти та сульфата натрію з різним складом і рН при йонній силі, рівній 2, велике відхилення потенціалу електрода від ПНЗ визначає значне зменшення розмірів пузирів порівняно з рівноважними; в різних умовах електролізу розміри пузирів залежать, головним чином, від величини густини струму.

SUMMARY. The main factors affecting the parameters of the gas phase formed in electrochemical technologies have been studied. The effect of the amount of deviation of deviation of the electrode potential from zero-charge potential (ZCP) and current densities of 1000—10000 A/m² on the detachment size of oxygen and hydrogen bubbles coming off during water electrolysis has been investigated. It has been shown that in the case of electrolysis of solutions of sodiumhydroxide, sulfuric acids and sodium sulfate of different composition and pH at an ionic strength of 2, large deviation of the electrode potential from ZCP determines considerable decrease in bubble size as compared with equilibrium size; under different electrolysis conditions, bubble size is mainly dependent on the value of current density.

1. *Veinberd M.* // Chemical Engineering Science. -1981.- **36**, № 1. -Р. 137—141.
2. *Кутателадзе С.С.* Теплопередача при изменении агрегатного состояния. - М.: Машгиз., 1939.
3. *Чигарева Т.С.* // Инж.-физ. журн. -1966. -**11**, вып. 6. -С. 772—778.
4. *Roll J.B., Myers J.E.* // AIChE J. -1964. -**10**, № 4. -Р. 530—534.
5. *Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н.* // Журн. физ. химии. -1933. -**4**. -С. 538—549.

6. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
7. *Фрумкин А.М.* Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1979.
8. *Bokres J., Agrade S., Gileadi E.* // Electrochim. Acta. -1969. -**14**, № 11. -Р. 1259—1267.
9. *Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А.* Электролиз воды. -М.: Химия, 1970. -С. 54.
10. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. -Л.: Химия, 1973. -С. 139—146.
11. *Стендер В.В.* Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. -С. 28—31.
12. *Shibata S.* // Electrochim. Acta. -1978. -**23**, № 6. -Р. 619.
13. *Vogt H.* // Ibid. -1980. -**25**, № 5. -Р. 527.
14. *Хомская Е.А., Колосов А.С., Полищук В.В.* // Электрохимия. -1971. -**7**, № 7. -С. 1064—1066.
15. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Матвеев В.В., Ксенжек О.С.* // Там же. -1991. -**27**, № 12. -С. 1625—1628.
16. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Матвеев В.В., Ксенжек О.С.* // Там же. -1991. -**27**, № 4. -С. 490—495.
17. *Присяжков В.Ф.* Кипение. -Киев: Наук. думка, 1988.
18. *Нефедов В.Г., Заноз О.Г., Борщенко Е.А.* // Электрохимия. -1998. -**34**, № 1. -С. 111—115.
19. *Нефедов В.Г., Серебринский В.М., Борщенко Е.А.* // Там же. -1998. -**34**, № 9. -С. 952—956.
20. *Нефедов В.Г., Наследников А.В., Серебринский В.М.* // Коллоид. журн. -1999. -**61**, № 3. -С. 372—376.
21. *Краткий справочник по химии* / Под ред. А.Т. Пилипенко. -Киев: Наук. думка, 1987.
22. *Градус Л.Я.* Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. -М.: Химия, 1979.
23. *Нефедов В.Г., Наследников А.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -1998. -№ 1. -С. 236—239.
24. *Нефедов В.Г.* // Электрохимия. -1994. -**30**, вып. 11. -С. 1378—1380.
25. *Нефедов В.Г.* // Там же. -1997. -**33**, вып. 7. -С. 814—817.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 10.10.2007