

УДК 541.135

В.Г. Нефедов, А.Г. Атапин, Д.А. Головки

**ЭЛЕКТРОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ.
2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАЗМЕРЫ ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ВОДОРОДНЫХ
ПУЗЫРЕЙ**

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

В статье представлены результаты исследований электрохимического выделения водорода в концентрированных растворах гидроксидов натрия и калия (8–16 М) на стальном электроде. Выявлено, что средние размеры газовых пузырей в изученных электролитах увеличиваются с ростом плотности катодного тока, что обусловлено возрастанием толщины приэлектродного слоя и повышением величины газового пересыщения в нем. Размеры пузырей H_2 в растворах гидроксида натрия изменяются практически пропорционально вязкости раствора, а для КОН такая зависимость не соблюдается. Для них она имеет слабо выраженный экстремальный характер и можно считать, что вязкость раствора на диаметр пузырей водорода практически не влияет. Установлено, что при электролизе растворов NaOH средние размеры водородных пузырей значительно больше, чем пузырей, образующихся в растворе КОН. В работе обосновывается предположение, согласно которому обнаруженная разница в размерах пузырей водорода обусловлена различной растворимостью H_2 в этих растворах. Полученные данные представляют не только теоретический интерес, но будут также полезны при разработке технологии синтеза соединений Fe(VI).

Ключевые слова: электролиз; щелочной раствор; стальной катод; плотность тока; газовыделение; водородные пузыри.

© В.Г. Нефедов, А.Г. Атапин, Д.А. Головки, 2015

Общая часть

Электрохимическое получение ферратов осуществляется транспассивным растворением железных анодов в концентрированных растворах гидроксидов натрия или калия с выходом по току около 50%. Катодным процессом при этом является выделение водорода с выходом по току, близким к единице. Значительное количество газовых пузырей в межэлектродном пространстве приводит к увеличению газонаполнения, тем более значительному, что вязкость концентрированных растворов гидроксида натрия в 10–30 превышает вязкость воды. Скорость движения отдельных пузырей в жидкости при ламинарном режиме движения рассчитывается по формуле Стокса (1), из которой следует, что скорость возрастает пропорционально квадрату диаметров пузырей:

$$W = \frac{d^2 g \Delta \rho}{18 \mu} \quad (1)$$

где d – диаметр пузырей, g – ускорение силы тяжести, $\Delta \rho$ – разница плотностей жидкости и газа, μ – вязкость раствора

Отсюда следует, что для уменьшения газонаполнения и снижения затрат энергии на электролитическое получение ферратов необходимо определить факторы, влияющие на размеры выделяющихся водородных пузырей.

Методика экспериментов

Определение отрывных размеров водородных пузырей, выделяющихся на железном катоде при электролизе, производилось в 8–16 М растворах гидроксидов натрия или калия методами дисперсионного микрофотоанализа, по методике, подробно описанной в первой части статьи [1]. Микрофотосъемка газовых пузырьков проводилась по методу светлого поля через окуляр микроскопа с использованием цифровой фотокамеры Canon A570 IS. Электрохимическая ячейка, изготовленная из кварцевого фотостекла, устанавливалась на двухкоординатном монтажном микрометрическом столике. Источником освещения служила импульсная лампа-вспышка Sigma EF500S с регулируемой мощностью светового потока. Electroды, изготовленные из стали марки Ст3пс предварительно полировались с помощью алмазной пасты АСМ 1/0 НОМ с зерном до 1 мкм и обезжиривались венской смесью. Средние размеры пузырей рассчитывались по формуле (2), а дисперсии распределения – по формуле (3):

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

где: n_i – число пузырьков диаметром d_i ; N_{II} –

общее число пузырей в статистическом ансамбле:

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

Результаты экспериментов и их обсуждение

Внешний вид шлейфа пузырей, выделяющихся в растворах гидроксидов натрия и калия при плотности тока 10 мА/см² показан на рис. 1.

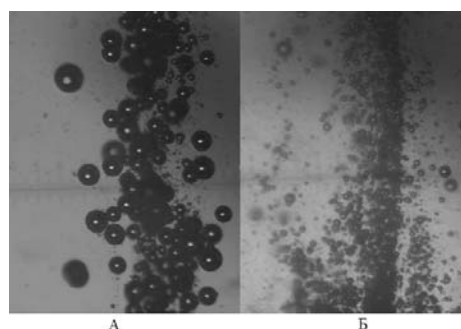


Рис. 1. Внешний вид шлейфа водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксидов натрия (а) и калия (б) при плотности тока 10 мА/см²

Для каждой плотности тока строились кривые распределения, пример которых показан на рис. 2. Во всем диапазоне концентраций в растворах гидроксидов натрия и калия кривые распределения сохраняют вид гауссиан. Это свидетельствует о росте и отводе пузырей преимущественно по одному механизму.

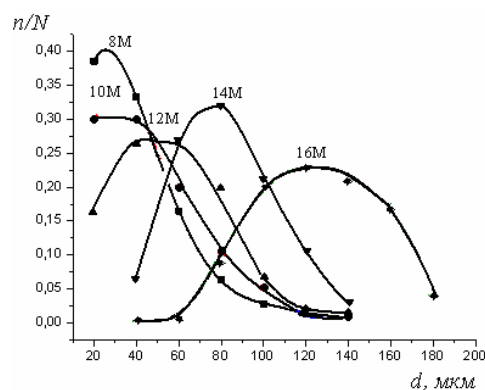


Рис. 2. Кривые распределения пузырей по размерам при плотности тока 10 мА/см² в растворе NaOH концентрацией 8 моль/л на железном электроде

По полученным распределениям пузырей по размерам определялись их средние размеры. Зависимости средних диаметров водородных пузырьков от плотности тока в растворах гид-

оксидов натрия и калия в диапазоне концентраций от 8 до 16 моль/л приведены на рис. 3, А и Б.

Из рисунков сразу бросается в глаза резкое отличие в размерах пузырей, выделяющихся в разных электролитах: в гидроксиде натрия размеры пузырей значительно крупнее. Этот же факт подтверждается фотографиями, приведенными на рис. 1.

Для объяснения таких различий в размерах пузырей, выделяющихся в растворах гидроксидов натрия и калия мы, предположили, что они определяются динамическими факторами: величиной пересыщения приэлектродного слоя электролита, скоростью переноса растворенного газа через поверхность раздела пузырь-электродлит и разной вязкостью растворов.

Известно, что концентрация растворенного газа при прочих равных условиях уменьшается с ростом концентрации раствора [2]. Поэтому, при одних и тех же плотностях тока и потока растворенного газа в концентрированных растворах величина относительного пересыщения, определяемая как (4), должна увеличиваться, должен возрастать поток растворенного газа к пузырям. В концентрированных растворах большой вязкости уменьшается скорость всплытия пузырей (смотри формулу (1)), поэтому время пребывания в пересыщенном слое увеличивается и пузыри успевают вырасти до больших размеров:

$$\Pi = \frac{C}{C_H}, \quad (4)$$

где C – концентрация растворенного газа в приэлектродном слое, C_H – концентрация растворенного газа в условиях насыщения.

Однако, как следует из рис. 3, при одних и тех же концентрациях гидроксидов натрия и калия, размеры пузырей значительно отличаются.

Величина пересыщения должна возрастать и с ростом плотности тока [3]. Поэтому были построены зависимости средних размеров пузырей от плотности тока при электролизе растворов гидроксидов натрия и калия разных концентраций (рис. 4).

Можно отметить, что размеры пузырей, выделяющихся в растворе гидроксида натрия, увеличивается с ростом концентрации (рис. 4,А), то в растворах гидроксида калия наблюдается экстремальная зависимость: средние размеры пузырей сначала увеличиваются с повышением концентрации, а потом начинают снижаться (рис. 4,Б). При этом точка экстремума с ростом плотности тока перемещается в сторону больших концентраций.

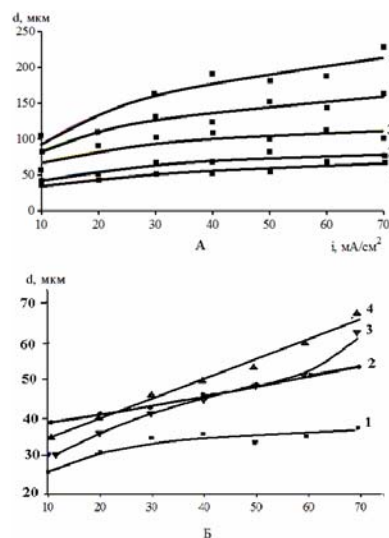


Рис. 3. Зависимость средних размеров водородных пузырей, выделяющихся в гидроксиде натрия (А) и калия (Б), от плотности тока. Концентрация раствора, моль/л: 1 – 8; 2 – 10; 3 – 12; 4 – 14; 5 – 16

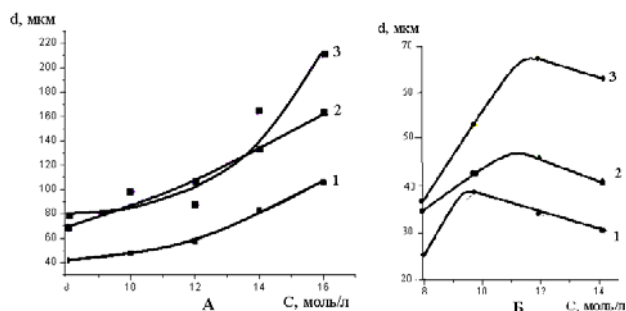


Рис. 4. Зависимость средних размеров водородных пузырей, выделяющихся в растворе гидроксида натрия (А) и гидроксида калия (Б), от концентрации. Плотности тока, mA/cm^2 : 1 – 10; 2 – 30; 3 – 70

Уменьшение размеров пузырей водорода, выделяющихся в растворах гидроксида калия больших концентраций, в приведенную концепцию не вписывается. Возникает предположение, что при выделении газов в растворах гидроксида калия конкурируют процессы, направленные на увеличение размеров пузырей (та же плотность тока) и процессы, приводящие к их уменьшению, в какой-то степени связанные с природой электролита и его концентрацией, например, вязкость.

Для проверки влияния вязкости нами были построены зависимости средних размеров водородных пузырей от вязкости раствора, рис. 5. Зависимость вязкости от концентрации растворов приведена в таблице [4–5].

Средние размеры пузырей водорода, выделяющихся в 2 М растворе гидроксида натрия,

Зависимость динамической вязкости гидроксидов натрия и калия от концентрации

Концентрация, М	8	10	12	14	16
$\eta(\text{NaOH}), \text{Па}\cdot\text{с}$	$6,35 \cdot 10^{-3}$	$10,55 \cdot 10^{-3}$	$16,67 \cdot 10^{-3}$	$24,82 \cdot 10^{-3}$	$34,76 \cdot 10^{-3}$
$\eta(\text{KOH}), \text{Па}\cdot\text{с}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	–

взяты из [3]. Из рисунка видно, что размеры водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия разных концентраций, меняются практически пропорционально вязкости раствора. Для растворов гидроксида калия подобная зависимость отсутствует. Зависимость размеров пузырей экстремальная, хотя их средние диаметры меняются незначительно.

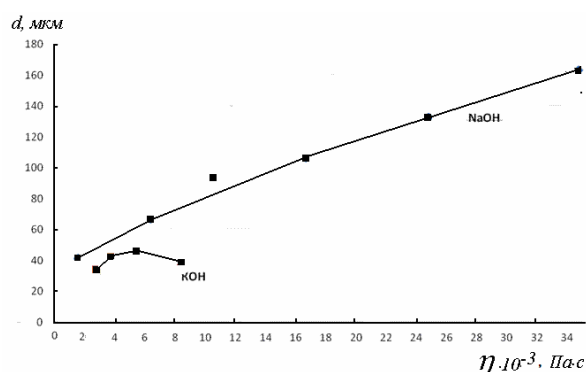


Рис. 5. Зависимость размеров водородных пузырей, выделяющихся при плотности тока 30 мА/см² в растворах гидроксида натрия и гидроксида калия от вязкости раствора

Необходимо отметить, что при выделении кислорода размеры пузырей в растворе гидроксида калия во всем диапазоне концентраций и плотностей тока также меньше, чем в растворе гидроксида натрия [1]. Увеличение размеров пузырей с ростом плотности тока наблюдается в растворах не только гидроксида натрия, но и хромовой кислоты, сульфата натрия и серной кислоты [3]. Поэтому можно предположить, что разница в размерах пузырей определяется именно природой электролитов, особенностями растворения газов в этих растворах.

Растворение любых газов в водных растворах определяется структурой воды. Как известно, структура воды довольно рыхлая, с пустотами между молекулами и между кластерами. При растворении газа в диапазоне давлений от 1 до 1000 атм его молекулы занимают свободные пространства между молекулами воды, что приводит к увеличению упорядоченности структуры воды и уменьшению энтропии от 128,4 Дж/моль·К до 69,85 Дж/моль·К [6]. Можно предположить, что ионы калия занимают пустоты и препятствуют растворению газов. В пользу этого предположения можно привести следующий расчет. Объем моля воды V_M состав-

ляет $18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Объем, приходящийся на одну молекулу

$$v = \frac{V_M}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{6,02 \cdot 10^{23}} \approx 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Диаметр пространства, приходящегося на одну молекулу

$$d = \sqrt[3]{\frac{6v}{\pi}} \approx 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Расстояние между центрами молекул

$$l = 2d = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Собственные размеры молекулы воды составляют $d_{\text{H}_2\text{O}} = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Это позволяет вычислить расстояние «пустого пространства» между молекулами воды. Оно составляет

$$L = l - d_{\text{H}_2\text{O}} = 7,8 \cdot 10^{-10} - 2,76 \cdot 10^{-10} = 5,04 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Диаметры гидратированных ионов натрия и калия соответственно равны $d_{\text{K}^+} = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и $d_{\text{Na}^+} = 5,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. То есть, ион калия может занять промежуток между молекулами воды, а ион натрия — нет. В пользу предположения о меньшей растворимости газов в растворе гидроксида калия свидетельствуют очень мелкие пузыри водорода, выделяющиеся при электролизе (рис. 1). Диффузия растворенных газов происходит по пустотам в структуре воды. Если они заняты, то очень быстро создается локальное пересыщение приэлектродного слоя и образуется множество центров роста пузырей, а поскольку перенос газа в пространстве между пузырями невозможен, от электрода отводится большое количество мелких пузырей. При разнице в размерах пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия и калия в 5–10 раз, их объемы и, соответственно, количество отличаются в 100–1000 раз.

Выводы

В результате экспериментов установлено, что размеры пузырей H_2 , выделяющихся в растворах NaOH и KOH, увеличиваются с ростом плотности 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 увеличивается поток растворенного газа к пузырью и за время нахождения в приэлектродном пересыщенном слое электролита он успевает вырасти до больших размеров. В пользу этого положения свидетельствует выявленная зависимость размеров пузырей от вязкости раствора: скорость отвода пузырей от электрода в более вязких растворах снижается, а время контакта с пересыщенным электролитом возрастает, что, в конечном итоге, и приводит к увеличению размеров пузырей при повышении вязкости растворов.

Размеры пузырей, выделяющихся в КОН, сначала увеличиваются с ростом плотности тока, а затем начинают уменьшаться. От вязкости электролита размеры пузырей практически не зависят.

Установлено, что при электролизе концентрированных растворов гидроксида натрия средние размеры водородных пузырей значительно больше, чем пузырей, выделяющихся в растворе гидроксида калия. Было предположено, что обнаруженная разница в размерах пузырей водорода, образующихся в растворах КОН и NaOH, зависящая от природы электролита, обусловлена различной растворимостью газа в этих растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Электролиз концентрированных щелочных растворов. Сообщение 1. Влияние факторов на размеры выделяющихся кислородных пузырьков* / Д.А. Головки, В.Г. Нефедов, Д.В. Гиренко, О.А. Черенкова // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2013. – № 4. – С.144-148.
2. *Cunzhong Zhang, Fu-Ren F. Fan, Allrn J. Bard. Electrochemsstry of Oxygen in Concentrated NaOH Solution: Sulubility, Diffusion Coefficients, and Superoxide Formation* // *J. A. C. S articles.* – 2009. №. 131. – P.177-181.
3. *Нефедов В.Г. Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил.* – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2008. – 292 с.
4. *Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.* – М., 1972. – 720 с.
5. *Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник.* – М.: Советская школа, 2005. – 608 с.
6. *Краткий справочник по химии* / Под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова Думка, 1987. – 829 с.

Поступила в редакцию 8.04.2015

ELECTROLYSIS OF CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS. 2. FACTORS AFFECTING THE SIZE OF HYDROGEN BUBBLES EVOLVED

V.G. Nefedov, A.G. Atapin, D.A. Golovko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

We present the results of our investigations on electrochemical hydrogen evolution on a steel electrode in concentrated solutions of sodium and potassium hydroxide (from 8 to 16 M). The average size of gas bubbles in electrolytes under consideration grows with cathode current density due to an increase both in the thickness of near-electrode layer and in the value of gas oversaturation. The hydrogen bubbles size in sodium hydroxide solutions is nearly proportional to the solution viscosity whereas such dependence is not observed for KOH solutions. Instead, it has slightly extreme character and we may assume that the viscosity of solution does not practically affect the diameter of hydrogen bubbles. The average size of hydrogen bubbles evolved in the course of the electrolysis of NaOH solutions was stated to be appreciably higher than in the case of KOH solutions. We suggest that the differences in hydrogen bubbles sizes are caused by the differences in hydrogen solubility in these solutions. The data obtained are not only of academic interest but also of practical importance for the development of Fe(VI) compounds synthesis.

Keywords: electrolysis; alkaline solution; steel cathode; current density; gas evolution; hydrogen bubbles.

REFERENCES

1. Golovko D.A., Nefedov V.G., Girenko D.V., Cherenkova O.A. *Elektroliz kontsentrirrovannykh shchelochnykh rastvorov. Soobschenie 1. Vliyaniye faktorov na razmery vydelyayuschikhsya kislorodnykh puzyrkov* [Electrolysis of concentrated alkaline solutions. 1. Factors affecting the size of oxygen bubbles evolved]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2013, vol. 4, pp. 144-148. (*in Russian*).
2. Zhang C., Fan Fu-Ren F., Bard A.J. *Electrochemistry of oxygen in concentrated NaOH solutions: solubility, diffusion coefficients, and superoxide formation. Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, pp. 177-181.
3. Nefedov V.G., *Vydelenie gazovoi fazy pri elektrolize vody v polyakh massovykh i elektricheskikh sil* [Gas phase evolving during electrolysis of water under the influence of the mass and electric forces]. UDHTU, Dnipropetrovsk, 2008. 292 p. (*in Russian*).
4. Vargaftik N.B., *Spravochnik po teplofizicheskim svoistvam gazov i zhidkostey* [Handbook on thermo-physical properties of gases and liquids]. Nauka, Moscow, 1972. 721 p. (*in Russian*).
5. Volkov A.I., Zharskiy I.M., *Bol'shoi khimicheskii spravochnik* [Comprehensive chemical handbook]. Sovetskaya shkola, Moscow, 2005. 608 p. (*in Russian*).
6. Pilipenko A.T., *Kratkii spravochnik po khimii* [Brief handbook on chemistry]. Naukova Dumka, Kiev, 1987. 829 p. (*in Russian*).