

УДК 541.135

GAS BUBBLE SIZE PREDICTION IN CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS USING THE THEORY OF PLANAR NUCLEUS

ATAPIN A.G., NEFEDOV V.G.

*Ukrainian State University of Chemical Technology,
assai02@yandex.ru*

The theory of planar nucleus has been used in order to calculate a theoretical size of tear-off gas bubbles formed during the electrolysis. The possibility of predicting the bubble size was demonstrated. The calculated numbers have a good correlation with the experimental data and do not contradict the classical ideas.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ПЛОСКОГО ЗАРОДЫША

АТАПИН А. Г., НЕФЕДОВ В. Г.

Украинский государственный химико–технологический университет, assai02@yandex.ru

В работе для теоретического расчета отрывных размеров газовых пузырей, выделяющихся при электролизе воды, использовалась теория плоского зародыша. Показана возможность прогнозирования размеров пузырей, величины которых, имеют хорошую корреляцию с экспериментальными данными и не противоречат классическим представлениям.

Согласно классическим представлениям, отрывные размеры выделяющихся при электролизе газовых пузырей определяются равенством сил прилипания (1) и отрывных, определяемых законом Архимеда (2):

$$F_{\text{ПП}} = \Pi \cdot d \cdot \sigma_{\text{жс}} \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

$$F_{\text{АРХ}} = V \cdot g \cdot \rho, \quad (2)$$

Из равенства этих сил определяется отрывной диаметр (3)

$$d = \sin \theta \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{\text{жс}}}{g \cdot \rho}}, \quad (3)$$

где

σ – поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз газ-жидкость, Н/м;

θ – краевой угол смачивания, град.;
 g – ускорение свободного падения м/с;
 ρ – плотность жидкости кг/м³.

Величина краевого угла смачивания определяется из соотношения величин поверхностных натяжений на границе трех фаз, по формуле (4):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{гт} - \sigma_{тж}}{\sigma_{тж}}, \quad (4)$$

где $\sigma_{гт}$ $\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз газ-твердое тело и твердое тело – жидкость соответственно, Н/м

Абсолютные значения поверхностных натяжений $\sigma_{гт}$ и $\sigma_{тж}$ обычно неизвестны, поэтому $\cos\theta$ теоретически рассчитать невозможно. Измерить его в процессе роста пузыря также нельзя, поскольку он меняется во времени. Диаметр основания пузыря определяется как соотношение отрывного диаметра пузыря к синусу угла смачивания

$$d_{осн} = d_{отр} \cdot \sin \theta, \quad (5)$$

В этом уравнении неизвестные две величины: диаметр основания пузырька и синус угла смачивания. Для решения этой проблемы диаметр основания пузырька рассчитывали с помощью теории плоского зародыша [1] (6):

$$d_{осн} = \left(\frac{32 \cdot \sigma \delta^2}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot (\Delta\varphi)^2 + 2 \rho \delta^2 g h} - 4 \delta^2 \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где δ – толщина плоского зародыша, м; $\varepsilon \varepsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость раствора, $\Delta\varphi$ - разница потенциалов поверхностей раздела фаз, ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести, h – толщина слоя жидкости над электродом.

Методология проведения экспериментов

Определение отрывных размеров кислородных пузырей при электролизе производилось в 8-16 М растворах гидроксида натрия методами дисперсионного микрофотоанализа. Микрофотосъемка газовых пузырьков проводилась по методу светлого поля через окуляр микроскопа МБС-9 с использованием компактной цифровой фотокамеры Canon A570IS. Камера и микроскоп устанавливались соосно. 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.

Во всех экспериментах использовались только полированные электроды. Полировка осуществлялась 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. В работе нами использовались электроды, изготовленные из никеля

Для оценки размеров газовых пузырьков использовались отпечатки при 50-кратном увеличении и шаблон для измерения размеров пузырей от 20 до 500 мкм с шагом 20 мкм. Набирался статистический ансамбль из 300-500 пузырей и рассчитывались их средние диаметры (7)

$$d_M = \frac{\sum(n_i d_i)}{N_i}, \quad (7)$$

где: n_i - число пузырьков диаметром d_i ; N_i - общее число пузырей в статистическом ансамбле.

Поляризационные кривые выделения кислорода снимались с помощью потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Экспериментальная часть

Зависимость средних диаметров кислородных пузырей от концентрации растворов приведена на рис. 1.

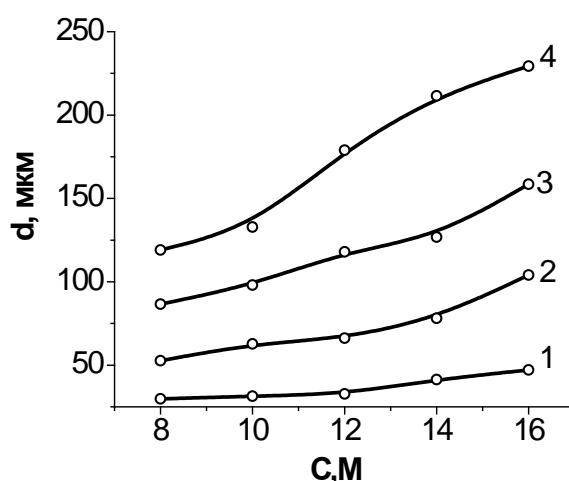


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра пузырька кислорода от концентрации раствора NaOH, при различных плотностях тока: 1-10 мА/см², 2-30 мА/см²; 3-50 мА/см², 4-70 мА/см². Ni электрод

Из рисунка видно, что с ростом концентрации раствора и плотности тока размеры пузырей увеличиваются. Полученные данные противоречат экспериментам Кабанова и Фрумкина [2], которые установили, что максимальный размер пузырей наблюдается при потенциале электрода, равном потенциалу нулевого заряда и резко снижаются при анодной или катодной поляризации электрода. Это указывает на ограниченную применимость указанной теории для условий реального электролиза.

На первом этапе по (6) были рассчитаны диаметры основания пузыря. Для растворов гидроксида натрия концентрацией от 8 до 16 моль/л, плотность и поверхностное натяжение которых приведены в табл.1.

Таблица 1. Свойства растворов гидроксида натрия

Концентрация моль/л	8	10	12	14	16
Плотность кг/см ³	1275	1330	1380	1425	1465
Поверхностное натяжение Н/м	0,086	0,091	0,0943	0,0975	0,086

Аналогичные расчеты были проведены для плотностей тока от 100 до 700 А/м². При этом принималось во внимание, что локальные плотности тока в центрах роста пузырей превышают габаритные плотности тока обратно пропорционально степеням экранирования поверхности электрода, то есть, количеству центров роста пузырей. Для этих условий величина поляризации электродов повышалась как с ростом плотности тока, так и с увеличением концентрации и достигала 1÷1,2В.

Обсуждение результатов

Результаты расчетов показывают, что диаметры плоских зародышей, которые являются основанием растущих пузырей, уменьшаются с ростом концентрации (рис. 2А), Подставив (6) в (5) мы получили синусы краевого угла смачивания(рис. 2Б), которые по расчетам так же уменьшаются с ростом концентрации электролита, плотности тока и поляризации электрода, что не противоречит суждениям Кабанова – Фрумкина о зависимости размеров пузырей от потенциала электрода.

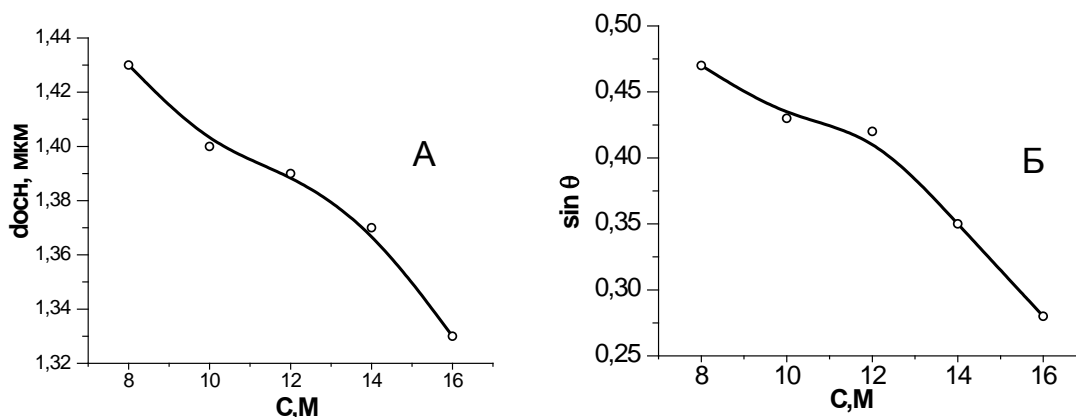


Рис. 2. Зависимость диаметра основания пузырька по ТПЗ (А) и синуса угла смачивания (Б) от концентрации раствора

Используя (5) были рассчитаны теоретические отрывные диаметры пузырей кислорода выделяющегося при электролизе NaOH при плотности тока 100 A/m^2 . Сопоставив их с экспериментально полученными данными, наблюдается удовлетворительная корреляция теоретических значений с экспериментальными данными, рис.3.

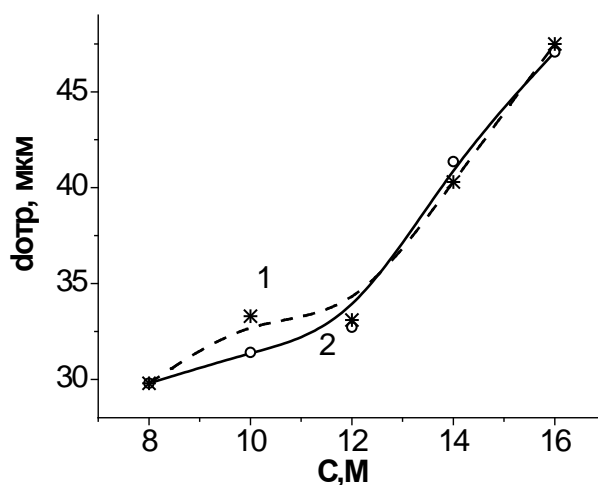


Рис.3. Сравнение теоретического (1) и экспериментально измеренного (2) отрывного диаметра пузырька кислорода от концентрации раствора NaOH, при плотности тока 100 A/m^2

Литература

- [1] Нефедов В.Г. Исследование влияния гравитации и негравитационных факторов на образование, рост и отвод от электрода газовых пузырей при электролизе воды // дис. ... д-ра хим. наук. УГХТУ, Днепропетровск, 1997.
- [2] Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н. // Журн. физ. химии. -1933. -4. -С. 538—549.