

Кондукционное возбуждение электромагнитной силы в электролите при электролизе воды

*В. Н. Зайченко, И. А. Слободянюк

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, пр. Палладина, 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, *e-mail: vania7@ukr.net*

Получены дополнительные данные, подтверждающие ранее высказанную гипотезу и экспериментальные результаты, косвенно доказывающие МГД-эффекты при электролизе воды во внешнем постоянном магнитном поле (ПМП) за счет эмиссии электронов с катода в межфазовую границу газ-электролит. Также рассмотрены случаи совместного кондукционного воздействия ПМП на электрический ток в электролите и поток заряженных частиц, движущихся по поверхности пузырьков водорода и кислорода при различной ориентации векторов тока $I \vec{}$ и $B \vec{}$. Приведены диаграммы сил, действующих при наложении ПМП на электролит и газовые пузырьки во время электролиза, объясняющие возникновение конвективных газожидкостных потоков.

Ключевые слова: магнитное поле, перенапряжение, сила Лоренца, электролиз.

УДК 544.636/638

ВВЕДЕНИЕ

При образовании магнитогидродинамических эффектов (МГД-эффектов) в газожидкостных системах различных электролизеров при воздействии ПМП важно рассмотреть причины возникновения электромагнитной силы. Одной из причин является кондукционное действие ПМП на ток $I \vec{}$, протекающий в электролизере:

$$F_{\text{л}} \vec{} = I \vec{} \times B \vec{}, \quad (1)$$

где $B \vec{}$ – вектор индукции магнитного поля; $F_{\text{л}} \vec{}$ – сила Лоренца [1].

Другой причиной является действие этого поля на заряженные газовые пузырьки (ГП), выделяющиеся на электродах. При этом данные силы могут быть различными как по величине, так и по взаимной ориентации от параллельного до ортогонального положения.

Впервые кондукционное действие ПМП на электролит, по которому протекает электрический ток, обнаружил Ритчи [2]. Он наблюдал интенсивное циркулярное движение электролита в электрохимической ячейке с кольцевыми электродами при воздействии магнитного поля от постоянного магнита. Далее это явление для электроаналитических целей использовал Фрэри [3], и позже оно нашло применение в прикладной электрохимии [4, 5].

Электролиз воды является одним из наиболее важных процессов прикладной электрохимии, поскольку основным его продуктом является водород – самый экологически чистый энергоноситель. Известно, что воздействие внешнего ПМП на процесс электролиза воды снижает перенапряжения выделения водорода и кислорода за счет МГД-эффекта, способствующего

удалению газовых пузырьков с поверхности электродов и приэлектродных слоев, а также уменьшению их растворимости в электролите [6–8].

Однако механизм благоприятного действия ПМП на процесс электролиза воды недостаточно выяснен.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цель настоящей работы – изучение конвективных потоков, возникающих в электролизере при различной топологии электродов под действием ПМП, и объяснение их с помощью диаграмм сил, действующих на компоненты газожидкостной системы.

В работе использовали ячейку из органического стекла сечением 20×80 и высотой 100 мм. Электродами были пластинки из нержавеющей стали и меди размером 10×60 мм. Стабилизированным источником питания служил прибор ТЕС 14. В качестве электролитов использовали 25 масс.% раствор едкого калия и раствор медного купороса (200 г·л⁻¹) с серной кислотой (40 г·л⁻¹). Постоянное МП с индукцией 0–0,8 Тл создавали лабораторным электромагнитом с питанием, регулируемым постоянным током. Сечение полюсов магнита составляло 70×100 мм.

Градуировку электромагнита осуществляли с помощью миллитесламетра Ф 4354/1. Отклонение величины индукции при ее значении 0,5 Тл в центре и по краям полюсов составляло не более 1,7%.

Ранее установлено, что пузырьки водорода несут отрицательный заряд, кислорода – положительный как в кислой, так и в щелочной среде,

в том числе в изоэлектрической точке при $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$ [9]. Это согласуется с данными [10, 11].

С целью выяснения роли электролитических газовых пузырьков в создании вихревых течений была выполнена серия опытов в условиях газовой выделения (электролиз воды) и без газовой выделения (электролиз меди) с использованием электродов из немагнитных материалов во избежание образования побочных МП.

На рис. 1а показаны направления вихрей в случае электролиза воды при направлении МП на наблюдателя. При этом трассером, позволяющим визуально наблюдать вихри, являются сами электролитические пузырьки. При обратной ориентации МП направление вращения вихрей изменяется на противоположное. Скорость вращения вихрей растет с увеличением как плотности тока от $0,2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ и выше, так и с увеличением индукции МП в изученном интервале $0,1\text{--}0,8 \text{ Тл}$. Были также выполнены опыты с диафрагмой из хлориновой ткани, разделяющей по вертикали ячейку на две равные части. Диафрагма не изменяет характера вихрей, изображенных на рис. 1а. Для плотности тока менее $0,2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ при обоих направлениях вектора магнитной индукции \vec{B} вихри отсутствуют.

В случае горизонтального расположения электродов, вертикальные участки которых изолированы полиэтиленом, наблюдается только один вихрь, изменяющий направление вращения при изменении направления вектора \vec{B} на противоположное.

Неожиданный результат получен в случае наклонного под углом 20° по отношению к вертикали расположения электродов. При направлении \vec{B} от наблюдателя отмечаются два вихря (рис. 1в), а при обратном – пузырьки движутся вверх, не создавая явных вихрей (рис. 1г). В случае наклона электродов в обратную сторону наблюдаются вихри, аналогичные рис. 1а. И, наконец, в опыте с полукруглыми электродами представляет интерес результат с направлением вектора \vec{B} от наблюдателя. В нижней части электродов возникают два небольших вихря, а выше пузырьки поднимаются вверх, не образуя вихрей (рис. 1д). Здесь на горизонтальном участке катода диаграмма сил такая же, как на рис. 1б.

Все конфигурации вихрей могут быть объяснены с помощью суммарных сил F , действующих на электролит и заряженные газовые пузырьки.

Отметим, что все опыты выполнялись при одинаковой плотности тока на электродах $2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ и индукции магнитного поля $0,2 \text{ Тл}$.

Далее были выполнены опыты с электролитом меднения при отсутствии газовой выделения. В качестве трассера использовали маленькие клочки фильтровальной бумаги. Электродами служили медные пластинки. Примечательно, что при одинаковых режимах в случае электролиза меди возникают такие же вихри, как и при электролизе воды (рис. 1а), но угловая скорость их вращения в 2–3 раза меньше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретически напряжение разложения воды составляет $1,23 \text{ В}$. Однако на практике напряжение на электролизерах достигает $1,9\text{--}2,2 \text{ В}$ в расчете на одну пару электродов. При получении водорода электролизом воды потери энергии составляют $20\text{--}30\%$. Причинами потерь являются высокие перенапряжения выделения водорода и кислорода на электродах, омическое сопротивление газонаполненного электролита, экранирование части поверхности электродов газовыми пузырьками и др. Перенапряжения выделения газов зависят от свойств материалов электродов, особенно от их электрокаталитических свойств, а омические потери – от присутствия газовых пузырьков на поверхности электродов и в объеме электролита, а также пресыщения электролита этими газами.

Предметом нашего исследования было создание принудительной конвекции электролита в электролизере при наложении внешнего ПМП, определение различных визуально наблюдаемых вихревых течений и объяснение их с помощью диаграмм сил, действующих кондукционно на электролит и газовые пузырьки.

Из опыта с вертикальным расположением электродов (рис. 1а) следует, что образование двух вихрей обязано согласованному действию в одном направлении трех сил: F_1 , F_2 и F_3 . Эти силы (см. подпись к рис. 1) способствуют отрыву и уносу газовых пузырьков из приэлектродных слоев и интенсивному массообмену электролита. В [9] отмечена существенная роль в гидродинамике процесса сил Лоренца F_3 и F_4 . Сила F_3 на катоде действует на движущиеся по поверхности пузырьки водорода, находящиеся на электроде, заряженные отрицательные частицы, которыми предположительно могут быть эмитированные с катода в межфазную границу электроны.

У катода и анода дисперсия пузырьков и электролита движется вертикально вверх и в силу непрерывности потока в закрытом канале образует два вихря. Совершенно очевидно, что такая ориентация электродов и вектора \vec{B} наиболее благоприятна для создания интенсивного массообмена в электролизере.

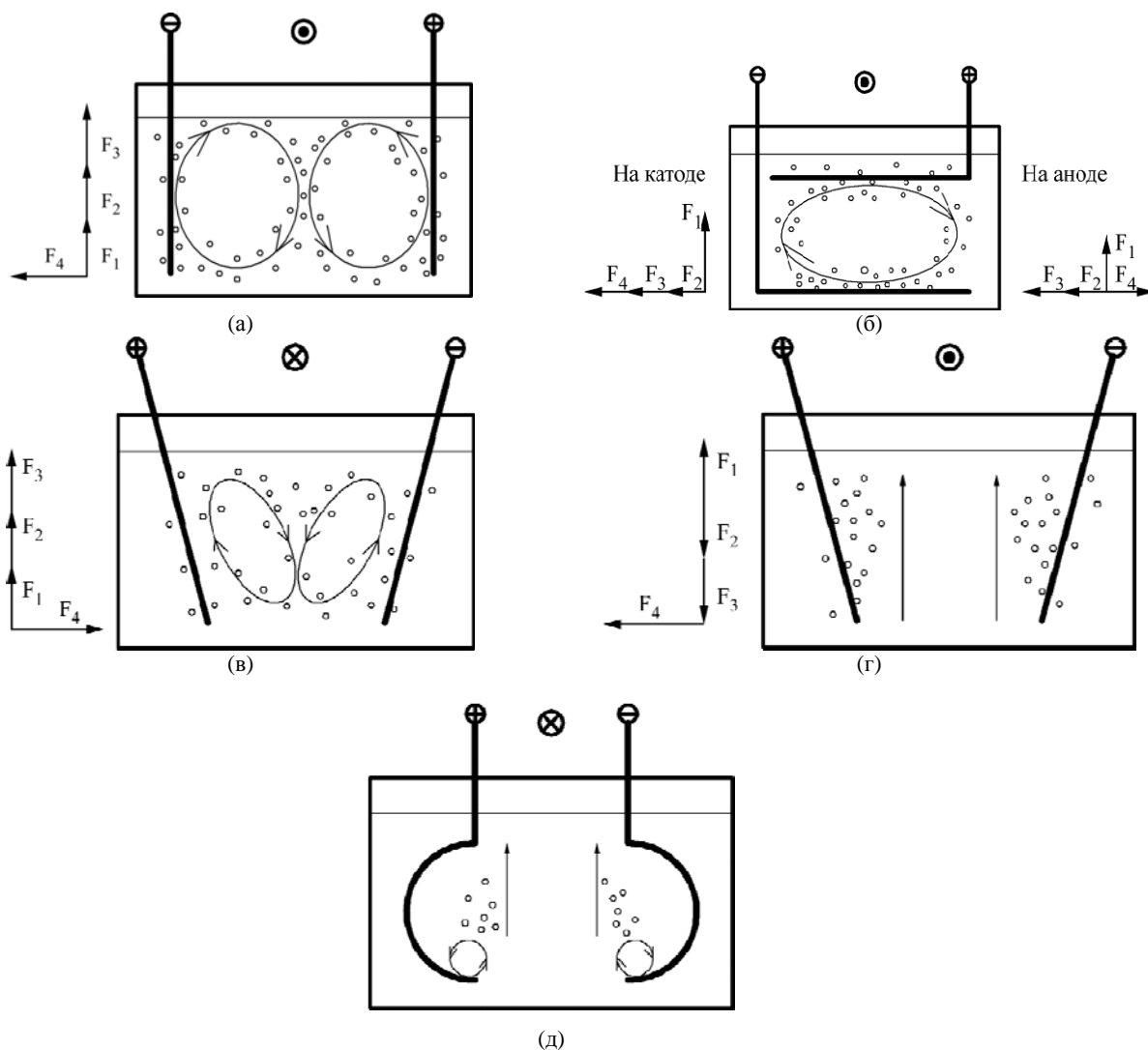


Рис. 1. Образование вихрей при электролизе воды в условиях воздействия внешнего магнитного поля: \odot – магнитное поле направлено к наблюдателю; \otimes – от наблюдателя. F_1 – сила Архимеда; F_2 – сила Лоренца, действующая на электролит; F_3 – сила Лоренца, действующая на прилипшие газовые пузырьки; F_4 – сила Лоренца, действующая на всплывающие газовые пузырьки. (Все диаграммы сил относятся к прикатодной области кроме рис. 1б, где представлена схема и для анодной области.)

Более интенсивные вихри в присутствии электролитических газовых пузырьков указывают на то, что эти пузырьки играют существенную роль в создании принудительной конвекции электролита. Подтверждением этому являются данные рис. 1г. Здесь F_2 и F_3 направлены противоположно, что не способствует образованию вихрей. Максимальная принудительная конвекция наблюдается в условиях, когда F_1 , F_2 и F_3 направлены в одну сторону вертикально вверх. В условиях обратной ориентации МП эти силы направлены в противоположные стороны и в создании вихрей принимает участие разница этих сил.

В работах [12, 13] наличие электрического заряда на электролитических ГП объясняется адсорбцией на их поверхности ионов H^+ и OH^- . Но тогда непонятно, почему эти ионы десорбируются по мере всплытия ГП, так как заряд на них исчезает.

Доказательством того, что выделяющиеся при электролизе воды пузырьки водорода и кислорода заряжены и при движении создают собственный МГД-эффект, является опыт [9] при векторах $B \vec{\parallel} I$, где I – ток в ячейке с точечными электродами. В этом случае кондукционное воздействие на электролит отсутствует, и МГД-эффект является следствием такого действия на заряженные газовые пузырьки.

Результаты, согласующиеся с нашими экспериментальными данными, приведены в [14]. Авторами подтверждено кондукционное действие магнитного поля на электрохимическую ячейку, обнаруженное в [2–4], но они не объясняют, почему пузырьки отклоняются вдоль горизонтальной оси наружу от электродов (рис. 2а) и внутрь (рис. 2б). Между тем, если учесть заряд на пузырьках, это легко объясняется возникающей силой F_4 (рис. 1, диаграммы сил F_{1-4}). Рис. 2 пояснен схемой (рис. 3), из которой видно

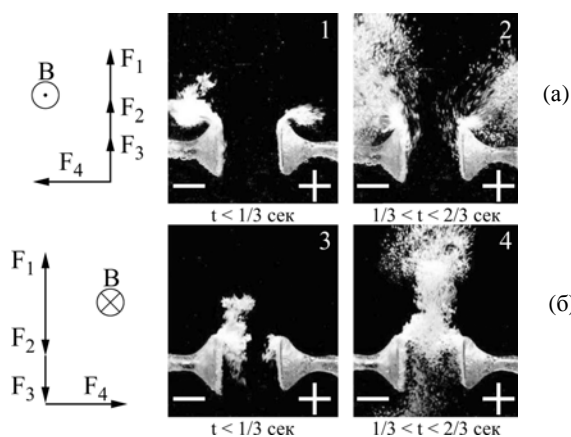


Рис. 2. Движение пузырьков водорода при силе Лоренца F_2 (см. обозначения к рис. 1), действующей вверх (а), вниз (б). Диаграмма сил приведена для катода [14].

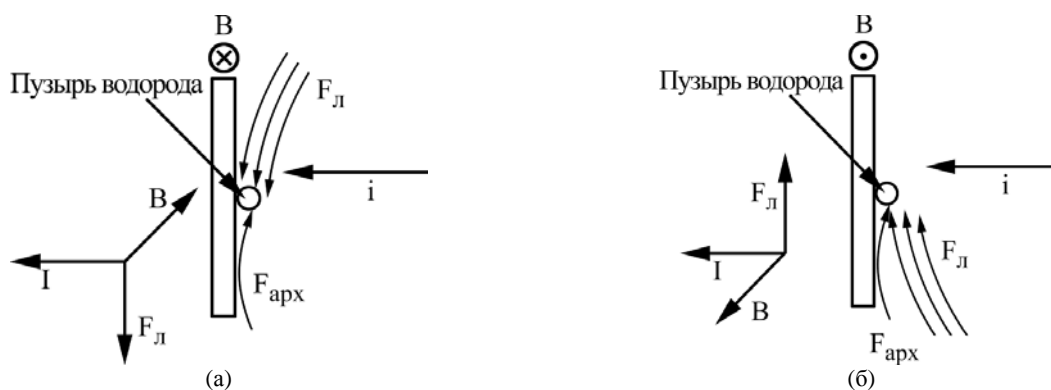


Рис. 3. Схема МГД-эффекта вблизи катода. Сила Лоренца F_L направлена вниз (а), вверх (б); i – ток в ячейке; $F_{Арх}$ – сила Архимеда; \otimes – магнитное поле направлено от наблюдателя; \odot – к наблюдателю [14].

совместное действие сил Лоренца и Архимеда, но схема не объясняет причину отклонения траектории движения пузырьков вдоль горизонтальной оси. Такое отклонение обусловлено силой F_4 , действующей на движущиеся по поверхности пузырьков заряды.

Повторим, по нашему мнению, возникновение заряда на пузырьках водорода обязано эмиссии электронов из катода в двойной слой, в том числе в тонкую пленку электролита, находящуюся под пузырьком. Благодаря наличию в этой пленке двойного слоя напряженность электрического поля в ней может достигать нескольких миллионов вольт на 1 см [15], что способствует эмиссии. Электроны в силу взаимного отталкивания перемещаются по пленке к трехфазной границе и далее на поверхность пузырька.

На поверхности пузырька молекулы воды расположены более упорядоченно, чем в объеме, что может облегчить процесс гидратации электронов. Так как гидратированные электроны e_{aq} обладают высокой реакционной способностью (стандартный потенциал составляет $-2,87$ В), то они по мере отрыва и всплытия ГП реагируют в объеме электролита с другими частицами, и ГП теряют заряд. Закон Фарадея при этом не нарушается, но может уменьшиться выход по току.

Наличие в растворе восстановительных частиц e_{aq} , согласно принципу электронейтральности, требует присутствия эквивалентного количества окислительных частиц. Такими частицами могут быть H_2O^+ (то есть $OH + H^+$), причем их выход должен быть равен выходу e_{aq} . Процесс реагирования H_2O^+ с растворенными веществами аналогичен захвату положительной дырки [16].

Положительный заряд пузырьков кислорода, по-видимому, обусловлен генерацией на аноде частиц H_2O^+ , которые реагируют с водой, образуя протоны H_3O^+ и радикалы OH . Заряд пузырьков кислорода по мере их всплытия также исчезает. При этом в электролите сохраняется баланс по заряженным частицам e_{aq} и H_2O^+ и принцип электронейтральности не нарушается.

Очевидно, что соотношение сил F_2 и $F_{2,3}$ зависит от соотношения объемов газовой и жидкой фаз и динамики потери ГП заряда. В начальный период электролиза, когда доля газовой фазы мала, преобладающей силой является F_2 , а по мере роста объема газовой фазы доля сил $F_{2,3}$ увеличивается.

Отмечено, что гидродинамика процесса зависит от формы и ориентации электродов, конструкции электролизера, наличия диафрагмы или мембраны, режима электролиза, величины и

ориентации вектора магнитной индукции. Такое разнообразие факторов позволяет проводить электролиз в одно- и многовихревом режимах, что в несколько раз может интенсифицировать процесс.

Особенно полезно воздействие магнитного поля в случае электролиза воды, так как создает принудительную конвекцию электролита, уменьшающую толщину диффузионного слоя и способствующую удалению из приэлектродных слоев газовой фазы и пересыщенного газами электролита, снижающими его электропроводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены дополнительные данные путем кондукционного воздействия внешнего ПМП, подтверждающие наличие на пузырьках водорода и кислорода, выделяющихся при электролизе воды, динамических электрических зарядов. Показано, что с помощью диаграмм сил можно объяснить или предсказать различные вихревые течения электролита в межэлектродном пространстве. Отмечено, что с технологической точки зрения наиболее выгодно использовать электролизер с вертикальным расположением электродов, когда возможно достичь согласованного действия архимедовой силы и сил Лоренца, действующих на электролит и пузырьки в одном направлении. В этих условиях достигается максимальный МГД-эффект, способствующий удалению газов и пересыщенного растворенными газами в зоне реакции электролита, а также прилипших к электродам пузырьков, экранирующих их рабочую поверхность.

С помощью диаграмм сил объяснены МГД-эффекты, изученные другими авторами. Наличие на поверхности пузырьков водорода и кислорода динамических зарядов способствует их удалению с поверхности электродов в ПМП. Зарядами могут быть эмитированные с катода электроны, а на аноде частицы H_2O^+ . Дополнительные данные о роли кондукционного действия ПМП в МГД-эффектах при электролизе воды будут способствовать снижению энергозатрат и интенсификации процесса электролиза воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.В. *Электровихревые течения*. Рига: Зинатне, 1985. 315 с.
2. Ritchie W. *Phil Trans Roy Soc*. 1832, **122**, 279–298.

3. Frary F.C. *Zeitsch Elektrochem*. 1907, **13**(23), 308–309.
4. Федотьев Н.П., Евстюхин А.И. *Труды Ленинградского химико-технологического института*. 1939, (2), 32–41.
5. Квятковский А.Н., Бобров В.М., Онаев М.И., Липкин С.В. *Металлургия и обогащение*. Алма-Ата: Кайнар, 1976, (11), 61–68.
6. Koza J.A., Uhleman M., Gebert A., Schultz L. *Electrochem commun*. 2008, **10**(9), 1330–1333.
7. Koza J.A., Muhlenhoff S., Zabinski P., Nikrityuk P.A. et al. *Electrochim Acta*. 2011, **56**(6), 2665–2675.
8. Iida T., Matsushima H., Fukunaka Y. *J Electrochem Soc*. 2007, **154**(8), E112–E115.
9. Зайченко В.Н., Слободянюк И.А. *ЭОМ*. 2016, **52**(3), 88–93.
10. Матов Б.М. *Электрохимия*. 1973, **9**(10), 1495–1498.
11. Назарова Г.Н., Дорохина Л.Н., Костина Л.В. *Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых*. М.: Наука, 1978. С. 14–19.
12. Нефедов В.Г. *Выделение газовой фазы при электролизе воды в полях массовых и электрических сил*. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. 292 с.
13. Побережный В.Я., Кульский Л.А. *ЭОМ*. 1981, (6), 48–50.
14. Ming-Yuang-Lin, Lin-Wu Hourng, Chan-Wei Kuo. *J Hydrogen Energy*. 2012, **37**(2), 1311–1320.
15. Салем Р.Р. *Теоретическая электрохимия*. М.: Вузовская книга, 2006. 326 с.
16. Харт Э., Анбар М. *Гидратированный электрон*. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.

Поступила 12.04.16

После доработки 23.06.16

Summary

Additional data have been obtained that confirm the hypothesis advanced earlier and experimental results that indirectly support MHD effects in an external constant magnetic field (CMF) during the electrolysis of water, due to the electron emission from the cathode into the gas-electrolyte interface. Also, under consideration were the cases of the simultaneous conductive action of the CMF on the electric current in the electrolyte and on the flux of charged particles on the surface of hydrogen and oxygen bubbles, at different orientations of the current vectors $I \vec{}$ and $B \vec{}$. The diagrams of forces are shown, which act at imposing the CMF on the electrolyte and gas bubbles during the electrolysis, which explains the arising of convective gas-liquid flows.

Keywords: magnetic field, over-potential, Lorentz force, electrolysis.