

LUDWIK WASILEWSKI, LONGINA PISZCZEK

Katedra Elektrochemii Technicznej
i Elektrometalurgii

WPLYW DZIAŁANIA SIŁ POWIERZCHNIOWYCH
NA PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTROLIZY

W przebiegu procesów elektrolizy oprócz działania sił elektrostatycznych, pewną rolę odgrywają również zjawiska powierzchniowe występujące na granicach faz układu. Wpływ zjawisk powierzchniowych staje się widoczny przede wszystkim wówczas, gdy proces elektrodowy zachodzi z wydzielaniem produktów gazowych.

Równowaga pęcherzyków gazowych na powierzchni elektrody, jak wykazały badania Frumkina [1, 2] jest uwarunkowana jedynie działaniem sił kapilarnych i siły ciężkości. Wobec tego, w zależności od własności powierzchniowych elektrolitu i elektrody oraz gęstości ładunku elektrycznego, występującego na granicy faz elektroda-elektrolit w czasie trwania procesu elektrolizy, wydzielające się pęcherzyki gazowe posiadają różną wielkość i szybciej lub wolniej opuszczają powierzchnię elektrody i elektrolit.

Przejawem działania sił powierzchniowych jest występujący w procesach elektrolizy przemysłowej cały szereg niepożądanych zjawisk, wywołanych zbyt powolnym unoszeniem się pęcherzyków gazowych, wnikaniem elektrolitu w porę elektrodowych materiałów węglowych lub niedostateczną zwilżalnością powierzchni elektrody elektrolitem, a mianowicie takich jak:

- 1) "zagazowanie" elektrolitu, które prowadzi do wzrostu efektywnego oporu roztworu i zanieczyszczenia gazowych produktów elektrolizy;

- 2) tworzenie szlamów rtęciowych w procesach elektrolizy z katodą rtęciową i anodami węglowymi, stanowiących trudną do rozdzielenia zawieszinę rozdrobnionego węgla w rtęci - źródło poważnych strat rtęci;
- 3) wzmożone niszczenie elektrod węglowych, wywołane przenikaniem elektrolitu w głąb porów materiału węglowego;
- 4) porowatość powłok galwanicznych spowodowana dużą przyczepnością pęcherzyków wodoru do powierzchni osadzanego metalu np. cynku;
- 5) nawęglenie elektrolitu w procesie elektrolizy stopów kriolit - tlenek glinu, polegające na utworzeniu zawiesziny rozdrobnionego węgla w stopie, które powoduje znaczny wzrost oporu elektrolitu;
- 6) niszczenie bloków katodowych w procesie termoelektrolizy tlenku glinu w kriolicie, wywołane selektywnym pochłanianiem niektórych składników stopu przez powierzchniową warstwę materiału węglowego;
- 7) tworzenie dyspersji stopionego metalu w elektrolicie;
- 8) efekt anodowy w procesie elektrolizy tlenku glinu w stopionych fluorkach i inne.

Należy zauważyć, że w praktyce przemysłowej szczególnie uciążliwe zakłócenia, wynikające z działania sił powierzchniowych, występują przy elektrolizie środowisk stopionych.

Jeżeli w przypadku roztworów wodnych są one niekiedy źródłem poważnych strat energetycznych i materiałowych, to przy elektrolizie soli stopionych mogą doprowadzić nawet do całkowitego zahamowania procesu, jak to ma miejsce przy termoelektrolitycznym otrzymaniu aluminium w chwili wystąpienia efektu anodowego.

Dotychczasowe rozważania nad równowagą sił działających na powierzchni elektrody w stopionych elektrolitach [3] opierały się głównie na wynikach pomiarów napięcia powierzchniowego stopionych soli i zwilżalności materiałów elektrodowych stopem, prowadzonych bez udziału prądu elektrycznego. Przyczyną tego w pewnej mierze mogły być

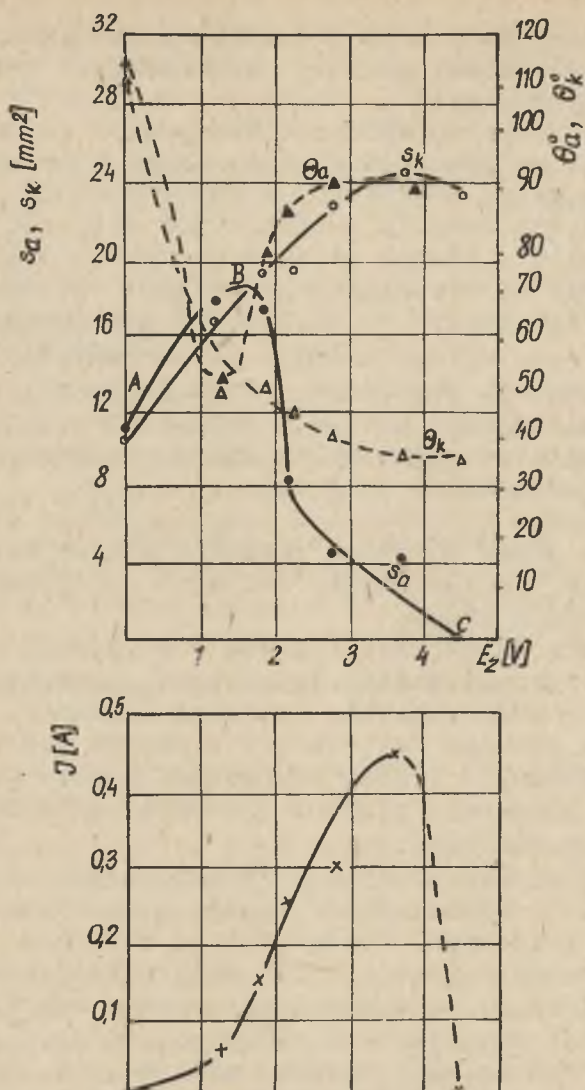
trudności napotymane przy prowadzeniu doświadczeń, wynikające z agresywności stopów i konieczności stosowania wysokiej temperatury.

W związku z tym opracowano metodykę, umożliwiającą uwzględnienie wpływu pola elektrycznego na własności powierzchniowe stopu na granicy z powierzchnią elektrody i przeprowadzono badania zwilżalności elektrod węglowych stopami kriolit - tlenek glinu w warunkach prądowych. Badania polegały na utrwalaniu na kliszy fotograficznej, otrzymanego na ekranie, kilkakrotnie powiększonego obrazu kropli stopu, umieszczonej w piecu pomiędzy dwiema płytkami materiału węglowego, które spełniały rolę anody i katody. Zwilżalność elektrod stopem określano wielkością kąta skrajnego lub w badaniach porównawczych, również wielkością powierzchni zwilżania.

Doświadczenia prowadzono w przystosowanym do tego celu silitowym piecu rurowym, zaopatrzonym we wzzierniki oraz mechanizm, umożliwiający dokładne regulowanie położenia elektrod w piecu.

Powiększony obraz kropli stopu otrzymywano na matówce dzięki zastosowaniu układu optycznego, złożonego z rzutnika promieni równoległych, soczewek i luster. W ten sposób zbadano zwilżalność elektrod węglowych stopionym kriolitem, o różnej zawartości tlenu glinu, w zależności od natężenia prądu w układzie pomiarowym oraz czasu trwania elektrolizy.

Stwierdzono, że zdolność zwilżania elektrod węglowych stopami kriolit-tlenek glinu zależy w znacznym stopniu od warunków prądowych. Początkowo ze wzrostem gęstości prądu, na skutek wpływu zjawisk elektrokapilarnych oraz chemosorpcji tlenu na powierzchni anody, zwilżalność elektrod wzrasta; powierzchnia zetknięcia elektrolitu z anodą i katodą rośnie, kąt skrajny maleje (rys. 1). W miarę dalszego zwiększania przyłożonego napięcia, w wyniku zmniejszenia stężenia powierzchniowo czynnych anionów w warstwie przyelektrodowej oraz ewentualnej zmiany składu gazów anodowych z CO_2 częściowo do CO i CF_4 , zdolność zwilżania anody po osiągnięciu maximum zaczyna dość gwałtownie maleć, podczas gdy katody dalej wzrasta.



Rys. 1. Zmiany kąta skrajnego, powierzchni zwilżania elektrod oraz warunków prądowych w układzie pomiarowym ze wzrostem przyłożonego napięcia dla kriolitu zawierającego 10% tlenku glinu

θ_a - kąt skrajny na anodzie; θ_k - kąt skrajny na katodzie; S_a - powierzchnia zwilżania anody; S_k - powierzchnia zwilżania katody; I - natężenie prądu; E_z - spadek napięcia na układzie pomiarowym

Stwierdzono, że przebieg krzywej zmian kąta skrajnego i powierzchni zwilżania anody ze wzrostem przyłożonego napięcia zależy przede wszystkim od stężenia w elektrolicie anionów tlenowych. Im mniejsze stężenie tlenu w elektrolicie tym bardziej stromy przebieg posiada odcinek krzywej BC.

LITERATURA

- [1] Kabanow B.N., Frumkin A.N.: Żurn. Fiz. Chim. 4, 539 (1933).
- [2] Frumkin A.N., Bagockij W.S., Jofa Z.A.: Kinetika Elektrodnych Processow, Izd. Moskw. Uniw., 1952, str. 213.
- [3] Bielajew A.I., Żemczuzina E.A.: Powierchnostnyje jawlenija w mietalłurgicznych processach, Mietalłurgizdat, 1952.