

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК:541.138:540+541.13

КАВИТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГРАНИЦЕ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ НАВОДОРОЖЕННЫМ ПАЛЛАДИЕМ

© 2022 г. Б. Ф. Ляхов¹, *, В. А. Котенев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: lyakhov.b@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.10.2021 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Изучен процесс самопроизвольного газовыделения (кавитация) на границе с Pd-электродом, предельно катодно насыщенным водородом в 1 М NaOH и погруженным после этого в одну из следующих жидкостей: дистиллированная вода (выдержанная более 20 суток после дистилляции), такая же вода после продувки аргоном, этиловый спирт, этиловый спирт после продувки аргоном, 1 М NaOH, 3 М NaCl, а также в следующие технические жидкости: глицерин (99%), глицерин (50%-ный раствор в воде), бензин ZIPPO, керосин марки ТС1 и силиконовое масло марки ПМС-200, используемое в диффузионных вакуумных насосах. Измерялось не только количество выделяемого газа в процессе кавитации в разных жидкостях, но и количество оставшегося водорода в Pd. Установлено, что интенсивность кавитации во всех случаях различна. В водных растворах, спиртах и силиконовом масле наблюдается интенсивное “холодное кипение”, а количество водорода в Pd при этом не меняется. В то же время в бензине и керосине кавитационный газ не выделяется. В этом случае резко снижается содержание водорода в Pd. Вероятно, процесс гидрирования бензина и керосина идет с более высокой скоростью, чем кавитация.

Ключевые слова: система палладий-водород, электролитическое наводороживание, газовыделение, кавитация, растворы

DOI: 10.31857/S0044185622050151

ВВЕДЕНИЕ

Существует постоянный интерес к изучению кавитационных процессов, возникающих в жидких средах при давлениях ниже значения давления для насыщенных паров исследуемой жидкости [1–11]. Интерес к подобным кавитационным явлениям охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем [3], например, для очистки различных технических жидкостей от газовых примесей [5]. В настоящее время наиболее употребляемыми для дегазации воды и других технических жидкостей являются либо вакуумные насосы соответствующих конструкций [8], либо облучение ультразвуком [11].

Ранее в работе [1] был разработан новый метод искусственного создания гидростатической кавитации с целью дегазации технических жидкостей (вода, водные растворы, спирты, альдегиды и другие типы жидкостей) с помощью электрохимически наводороженного палладия, который более удобен в эксплуатации. Было показано, что кавитационный процесс в очищаемых жидкостях

на наводороженном электрохимическим путем палладии возникает в результате реализации уникального свойства Pd: увеличивать свои линейные и объемные размеры в процессе электролиза по мере увеличения концентрации водорода в палладии вплоть до насыщения $H : Pd = 0.72–0.75$ [1–3].

В работе [2] была установлена взаимосвязь между количеством электрохимически внедренного в Pd водорода, объемными и линейными размерами возникающей системы PdH, а также интенсивностью процесса кавитации, возникающего после насыщения Pd водородом. Представленные результаты исследований позволили описать механизм появления кавитации на PdH, несмотря на отсутствие возможности выяснить состав атмосферы в объемных дефектах (микропустоты, микротрещины, дислокации), образующиеся в процессе наводороживания Pd. Была использована модель Гарвея–Кнеппа, которая лучше всего описывает возникновение кавитации на несмачиваемых поверхностях с мелкими трещи-

нами. Модель основана на предположении о наличии в воде кавитационных ядер в виде очень мелких воздушных пузырей.

Увеличение линейных размеров Pd приводит либо к уменьшению толщины промежуточного слоя между Pd и исследуемой жидкостью (гидростатическая кавитация), либо к созданию канальчатой структуры на поверхности Pd, по которой с большой скоростью движется исследуемая жидкость (гидродинамическая кавитация). В обоих случаях происходит снижение давления в промежуточном слое, вплоть до значений меньших значения давления насыщенных паров исследуемой жидкости. Так, для дистиллированной воды это давление – 2.34 кПа, что соответствует 17.5 мм рт. ст. [4]. В результате возникают кавитационные полости, заполняемые паром, образующимся от процесса испарения жидкости с внутренней поверхности полости, либо газом, растворенным в результате диффузии в исследуемой жидкости, либо парогазовой смесью. При этом образуются пузыри, которые заменяют заполненные водородом пузыри, выделяющиеся на катоде при электролизе в режиме насыщения Pd водородом. Газовыделение продолжается с практически той же интенсивностью и после отключения тока, создавая иллюзию нарушения закона сохранения энергии. Однако в момент отключения тока меняется химический состав газов в пузырьках и движущая сила их выделения.

Возникающий кавитационный процесс по своим признакам соответствует определению “гидростатическая кавитация” (“холодное кипение”) [5]. При объеме подвергаемой кавитации воды менее 100 см³ и площади наводороженного Pd-электрода более 10 см² процесс кавитации сопровождается умеренным газовыделением по сравнению гидродинамической или акустической кавитацией, полученной с помощью ультразвукового облучения. Появляется белесоватая мутность в воде, большие размеры пузырьков (0.5–1.0 см в диаметре) и характерный звук (“холодное кипение”) воды.

Целью настоящей работы является изучение поведения наводороженного Pd в различных жидкостях с целью определения в них интенсивности самопроизвольной кавитации без использования ультразвукового облучения, создающего гидродинамическую кавитацию.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В исследованиях использовали образцы, изготовленные из отожженной холоднокатаной Pd-фольги (99.99%, Nilaco Corp.) толщиной 50 мкм с рабочей поверхностью 5–10 см² (с двух сторон). Образец Pd при электролитическом наводороживании подвешивался на Pd-проволочке

через отверстие в образце и был полностью погружен в электролит. Перед наводороживанием Pd и исследованием свойств наводороженных образцов они подвергались травлению в концентрированной HNO₃ в течение 2 мин.

Электрохимическое наводороживание проводилось в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством в 1 М растворе NaOH при плотности тока 10–30 мА/см² в течение времени, необходимом до достижения нужной концентрации водорода в Pd. В настоящей работе концентрация водорода в Pd выражалась атомным соотношением H : Pd, что для Pd, включающего в себя большие количества водорода, более удобно.

Количество водорода в образцах Pd после необходимых процедур определяли вакуумным термодесорбционным методом при температуре нагрева образца 400°C [6]. В тех случаях, когда водород необходимо было определять *in situ* (то есть непосредственно сразу после электролиза) использовался электрохимический метод, основанный на снятии хронамперограмм при потенциале окисления водорода на Pd – 0.55 В относительно хлорсеребряного электрода. Потенциал предварительно установлен из вольтамперограмм, снятых в 1 М NaOH [7]. Специально проведенные исследования показали, что при комнатной температуре можно достичь концентрации H : Pd = 0.73–0.74 в широком диапазоне плотностей тока и соответствующем времени электролиза. Расчет зависимостей количества водорода, проникшего в образец Pd (H : Pd) от времени электролиза, массы Pd-образца, тока электролитического наводороживания проводился по формуле, согласно закону Фарадея [6].

Контроль водорода в газовой фазе, выделяемой с поверхности PdH в исследуемую жидкость, определялось с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (фирма “Bruker”).

Для исследования кавитации привлекались следующие жидкости: дистиллированная вода (выдержанная более 20 сут после дистилляции), такая же вода после продувки аргоном, этиловый спирт, этиловый спирт после продувки аргоном, 1 М NaOH, 3 М NaCl, а также в следующие технические жидкости: глицерин (99%), глицерин (50%-ный раствор в воде), бензин ZIPPO, керосин марки ТС1 и силиконовое масло марки ПМС-200, используемое в диффузионных вакуумных насосах.

Объем кавитационных газов, выделяемых самопроизвольно с поверхности наводороженного Pd в исследуемую жидкость, определялся в специальной бюретке, представляющей из себя градуированную стеклянную трубку, имеющую с обоих концов расширение в виде конуса под 2-е уплотняющих пробки из пластмассы. Через верхнее отверстие в бюретку, наполненную исследуе-

Таблица 1. Кавитационные свойства исследованных жидкостей

Исследуемая жидкость	Выделившийся газ, см ³ /см ² час	Оставшийся в Pd водород, H : Pd	Особенность в кавитации (газовыделения)
Дистиллированная вода	0.41	0.74	Большие пузыри диам. 0.5 см
Дистиллированная вода, насыщенная аргоном	0.52	0.74	Крупные пузыри
1 М NaOH	0.22	0.74	Мелкие пузыри
3 М NaCl	0.27	0.74	Мелкие пузыри
Спирт	0.42	0.73	Мелкие пузыри
Спирт, насыщенный аргоном	0.54	0.74	Мелкие пузырьки, прижатые к поверхности образца
Глицерин	0.24	0.74	Мелкие пузырьки
Водный раствор глицерина (50%)	0.34	0.74	Мелкие пузырьки по всему объему
Бензин ZIPPO	0	0.44 (через 5 ч) 0.11 (через 20 ч)	Нет газовыделения
Керосин ТС1 ГОСТ10227-86	0	0.02 (через 2 ч)	Нет газовыделения
Силиконовое масло ПМС-200	0.71	0.74	Пузырьки диам. 1 мм

мой жидкостью, вносился наводороженный образец Pd, предварительно промытый в исследуемой жидкости в течение 2–3 с, после чего отверстие плотно закрывалось газонепроницаемой пластмассовой пробкой. Нижняя пробка имела в середине отверстие, в которое вставлялась пластмассовая трубочка диаметром 2 мм, через которую вытекала исследуемая жидкость под давлением кавитационного газа, выделяющегося с поверхности образца внутрь трубки. Предельный объем бюретки для измерения кавитационных газов составлял 35 см³. Расчеты и измерения осуществлялись при 20°C.

Такая конструкция бюретки позволяла практически исключить контакт исследуемой жидкости с атмосферным воздухом, что привело бы к искажению результатов. К тому же в бюретке такой конструкции объем выделенного газа можно контролировать, как по объему выделенного газа в верхней части бюретки, так и по объему вытесненной жидкости, протекающей через пластмассовую трубочку в нижней части бюретки.

Давление выделяющегося кавитационного газа, растворенного в жидкости близко по составу к атмосферному. При необходимости приведения объема выделившегося кавитационного газа к нормальным условиям учитывалось то обстоятельство, что выделение газа осуществлялось над исследуемой жидкостью. В этом случае при приведении газа к нормальным условиям давление насыщенных паров исследуемой жидкости вычиталось из измеряемого атмосферного давления [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [1] был предложен новый метод искусственного создания кавитационного процесса с помощью электрохимически наводороженного Pd. В данной работе было изучено влияние различных жидкостей на интенсивность кавитации, созданной электрохимически наводороженным палладием. С аналогичной целью в [5] использовался вакуумный насос, а в [8–11] облучение акустическими волнами в ультразвуковом диапазоне.

Проведены измерения количества водорода в образце PdH после окончания электролиза до перенесения образца в бюретку с дистиллированной водой и после окончания процесса самопроизвольного выделения газа на образце. Установлено, что количество водорода в образце PdH не изменилось в период от начала самопроизвольного выделения газа до его прекращения. Методом ИК-спектроскопии в самопроизвольно выделяющемся газе водород не был обнаружен за пределами электрохимической ячейки [1].

В табл. 1 приведены результаты исследований кавитации в различных растворах после погружения в них предельно наводороженного Pd (H : Pd = 0.74). В дистиллированной воде после 1 ч экспозиции с поверхности PdH выделилось 0.41 см³/см² час, а из 1 М NaOH только 0.22 и 0.27 см³/см² час из 3 М NaCl, что объясняется, вероятно, меньшей растворимостью атмосферных газов в щелочных и солевых растворах. При этом количество водорода в PdH не изменилось ни в том, ни в другом случае. Следует отметить, что кавитационный газ выделялся в дистиллированную воду в виде больших пузырей диаметром 0.5–1.0 см и больше, а в некоторых случаях пузырь охватывает

весь образец. Выделяющиеся пузырьки газа сильно прилипают к стенкам бюретки. В растворах 1 М NaOH и 3 М NaCl картина выделения кавитационного газа такая же, но замедленная.

Согласно [4], рассчитанное по закону Генри количество растворенных газов в дистиллированной воде, выдержанной несколько суток в атмосфере воздуха (суммарно водород, кислород и азот), при 20°C составляет 6.47 на 100 см³ воды (водород 1.82; кислород – 3.10; азот – 1.55), а нами было измерено количество газов 5.9 см³/100 см³ дистиллированной воды, выдержанной в атмосфере воздуха. Такое расхождение результатов наших измерений и теоретических расчетов по закону Генри вполне приемлемо. В научной литературе отсутствуют эталонные измерения растворимости атмосферных газов в воде в зависимости от состава газов в окружающей атмосфере. К тому же нет уверенности в том, что нами измерен был весь растворенный в воде газ.

В случае использования в качестве исследуемых жидкостей 1 М NaOH или 3 М NaCl общее количество измеренных выделившихся газов составило, соответственно, 2.81 и 3.45 см³/100 см³ час. Следует заметить, что плотность тока наводороживания Pd в пределах 10–30 мА/см² не влияет на количество и скорость выделения кавитационного газа при выдерживании PdH в любой исследуемой нами среде.

Если же в качестве исследуемой жидкости использовать не водные растворы, а, например, этиловый спирт, то картина газовой выделенности будет несколько другой (табл. 1). Хотя количество выделяющегося кавитационного газа будет то же, что и в случае использования дистиллированной воды (0.41–0.42 см³/см³ час), однако выделение самого газа с поверхности PdH осуществляется в виде очень мелких пузырьков, прижатых к поверхности PdH и не прилипающих к поверхности бюретки.

Аналогичные измерения были проведены в воде и спирте, насыщенных аргоном (50 см³ Ar медленно пробублькивалось через 50 см³ исследуемой жидкости). Затем измерялся выделенный в течение часа объем кавитационного газа. В пузырьках этого газа присутствовало значительное количество Ar: в воде из общего объема выделенного газа в 0.52 см³/см² час только 0.41 см³/см² час выделилось бы в отсутствие Ar, а в спирте, соответственно, 0.54 и 0.42 см³/см² час.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что PdH-метод можно использовать не только для оценки концентрации газовых примесей, но и для очистки различных жидкостей от газовых примесей при минимальном контакте с окружающей атмосферой. Известно, что жидкости могут довольно быстро восстановить исход-

ную загрязненность. Первые 25% возможного первоначального объема загрязнений растворяются в течение нескольких секунд из-за активного насыщения поверхностных слоев жидкости, а остальные 75% заполняют межмолекулярное пространство в процессе медленной диффузии [12].

В качестве жидкостей, исследуемых нами на склонность к кавитации и дегазации, нами были выбраны широко применяемые в промышленности и быту технические жидкости. Данные по кавитации и особенностях ее протекания в них сведены в таблицу. Так, в бензине и керосине кавитационный газ не выделяется. В этом случае резко снижается содержание водорода в Pd. Вероятно, процесс гидрирования бензина и керосина идет с более высокой скоростью, чем кавитация [13, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено количественное измерение газовой выделенности с поверхности насыщенной водородом системы PdH в различных жидкостях с целью определения кавитационной активности и дегазационных возможностей системы PdH.

Показано, что кавитационно-активный PdH, который содержит внутри себя большое количество подвижного водорода (к тому же Pd сам является катализатором горения водорода) может вести себя в разных жидкостях по-разному, в частности, участвуя в реакциях гидрирования (как, например, в бензине или керосине). Однако в большинстве жидкостей, особенно не горючих, водород никак не проявляет себя в кавитационных и дегазационных процессах и не участвует в них. Установлено, что количество водорода в образце PdH не изменилось в период от начала самопроизвольного выделения газа до его прекращения. Методом ИК-спектроскопии в самопроизвольно выделяющемся газе водород не был обнаружен за пределами электрохимической ячейки.

Дегазация жидкостей с помощью PdH является очень удобным методом очистки жидкостей от газовых включений, поскольку нет необходимости создавать локальные разрежения в жидкости с помощью трудоемких методов (вакуумные насосы или ультразвуковое облучение).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 108.
2. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ануфриев Н.Г., Ващенко Л.Н., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 492.

3. *Alefeld G., Volkl J.* Hydrogen in Metals 1, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. New York . 1978. s. 88.
4. Краткий справочник химика / Под ред. Некрасова Б.В. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1955. С. 242, 308.
5. *Ефремова К.Д., Пильгунов В.Н.* // Наука и образование. МГТУ им. Н.Е. Баумана, Электрон. журн. 2016. С. 22.
6. *Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В. и др.* // ТОХТ. 2014. Т. 48. № 6. С. 645.
7. *Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю.* // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 506–509.
8. *Перник А.Д.* // Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966. С. 235.
9. *Сиротюк М.Г.* Акустическая кавитация. М.: Наука, 2008. С. 271.
10. *Noltingk В.Е., Neppiras Е.А.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63. P. 674.
11. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 65.
12. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // ЖФХ. 1981. Т. 55. С. 159; 323.
13. Каталитические свойства веществ. Справочник / Под ред. Ройтера. В.А. Киев: Наукова думка, 1968. С. 1463.
14. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алмата: Наука, 1979. С. 364.