

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБЕЗЖИРИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Б. Кабанов

Смачиваемость металла изменяется при электролитической поляризации. Это явление лежит в основе начальной стадии процесса электролитического обезжиривания металлов. Вторая стадия заключается в прилипании пузырьков газа к жиру или маслу, вследствие относительно большой величины поверхностного натяжения водного раствора электролита. Пузырьки газа уносят жир и масло от поверхности металла. Адсорбированные на металле органические вещества дезадсорбируются в результате сильной катодной поляризации.

Введение

Как было показано в одной из работ нашей лаборатории¹, незаряженная поверхность ртути весьма гидрофобна. Это выражается в том, что при потенциалах, соответствующих максимуму электрокапиллярной кривой, капли органического растворителя или пузырьки воздуха на границе ртуть—раствор дают большие краевые углы, достигающие 100° для пузырьков и $160\text{--}180^\circ$ для органического растворителя. Однако, создавая на границе ртуть—раствор двойной электрический слой, можно в любой степени увеличить смачиваемость ртути водой. При значительной катодной или анодной поляризации краевые углы капель и пузырьков становятся весьма малы (рис. 1), т. е. ртуть становится гидрофильной. Аналогичная зависимость смачиваемости от поляризации металла была обнаружена и на ряде других металлов*. Например, на платине при потенциале 0,0 против нормального каломельного электрода краевой угол пузырька газа равен 68° ; при катодном потенциале (1,0) — 32° ; при анодной поляризации ($-0,8$) — 43° .

Такое поведение металлов дает возможность выявить физические основы процесса электролитического обезжиривания металлов. Этот технологический процесс, как известно, заключается в том, что обезжириваемый металлический предмет подвергается действию тока в качестве катода в растворе соли щелочного металла или едкой щелочи. Согласно имеющимся в литературе объяснениям² механизм этого процесса сводится к тому, что образующаяся на катоде щелочь омыляет, растворяет и эмульгирует жиры, а выделяющиеся одновременно под пленкой жира пузырьки водорода механически поднимают и разрывают пленку. Примерно так же объясняется химическое обезжиривание в горячем 10%-растворе едкой щелочи или в щелочном растворе цианистого калия; щелочь омыляет жиры, так что они потом легко удаляются при помощи щетки.

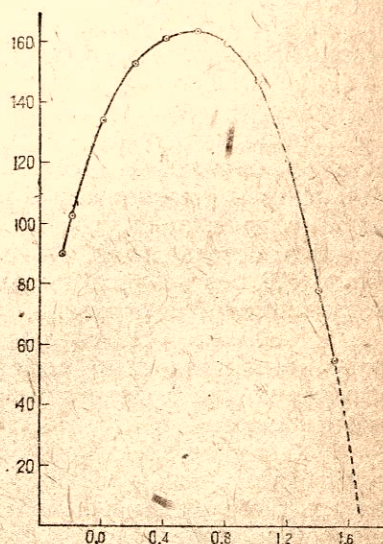


Рис. 1. Зависимость краевых углов капель вазелинового масла от потенциала ртути.

* См. предыдущую статью А. Городецкой и Б. Кабанова в этом номере журнала.

Такое объяснение, однако, не является исчерпывающим, что видно хотя бы из того, что электролитическое обезжиривание в равной степени применимо и в случае неомыляемого минерального масла.

В этом объяснении не учтен весьма важный фактор — те упомянутые выше изменения в смачиваемости, которые происходят при катодной поляризации металла. Естественно предположить, что улучшение смачиваемости металла водой способствует отделению от его поверхности жиров и других органических веществ*. Как увидим ниже, это предположение полностью оправдалось на опыте.

Экспериментальная часть

Нами исследовалось обезжиривание электродов из железа, платины и ртути. Вторым электродом всегда служила платиновая пластинка. Электролитом в большинстве случаев был 1 *N* раствор Na_2SO_4 нейтральный, подкисленный или подщелоченный. Наблюдение велось сбоку, через стенку стеклянной ванны при помощи микроскопа с небольшим увеличением.

Ртуть. В наиболее чистом виде действие поверхностных сил в процессе обезжиривания проявляется на гладкой поверхности жидкой ртути.

На дно ванны наливалась ртуть, которой сообщался потенциал максимума электрокапиллярной кривой (0,5 против *N* каломельного электрода). В качестве электролита применялся 1 *N* раствор Na_2SO_4 . При помощи капилляра на поверхность ртути мелкими каплями наносилось бесцветное фармацевтическое вазелиновое масло. Эти капли сливались в одну большую каплю, краевой угол которой затем постепенно уменьшался при помощи наложения возрастающей поляризации. Наступающее при этом явление отрыва капли наглядно изображено на ряде фотографий (рис. 2 — см. вклейку), снятых в разных стадиях отрыва капель.

На последней фотографии рис. 2 видно, что после отрыва на электроде остается капля меньшей величины, которая может оторваться лишь при дальнейшем уменьшении краевого угла с возрастающей поляризацией. Так идет процесс, пока угол не становится столь малым, что капля отрывается вся без остатка (рис. 3 — см. вклейку). Это происходило при потенциале около 1,6 без всякого выделения пузырьков водорода. То же наблюдается и при анодной поляризации ртути в кислом растворе.

Железо. На твердых металлах вследствие гистерезиса смачивания описанный процесс не протекает столь гладко, однако ниже будет показано, что изменение краевого угла капель масла способствует обезжириванию и в этом случае.

Железные электроды (жесть) перед опытом протирались влажной веной известью или мелом, смывались водой, быстро высушивались и покрывались либо слоем вазелинового масла толщиной примерно в 0,1 мм, либо вакуумным жиром Кальбаум (твердым триглицеридом).

При опускании такой пластинки в подщелоченный раствор сернокислого натрия пленка вазелинового масла разрывалась и масло собиралось в капли величины примерно в 0,1—1 мм скраевыми углами порядка 90°. Затем при наложении катодной поляризации (около 1,3 против *N* каломельного электрода) краевые углы капель уменьшались до 60—40°. При этом выделения водорода практически еще не происходило.

* На связь процессов, происходящих при электролитическом обезжиривании металлов с электрокапиллярными явлениями было уже указано А. Н. в Трудах Урало-Кузнецкой сессии Академии наук, 1932 г.

В только что опубликованной работе Голомбик, Лев и Петина³ об электрическом обезжиривании железа авторы дают обширный экспериментальный материал по этому вопросу. Мы не можем, однако, согласиться с трактовкой электролитического обезжиривания, как каталитической химической реакции, которую предполагают эти авторы и которая совершенно обходит вопрос о физических основах этого процесса.

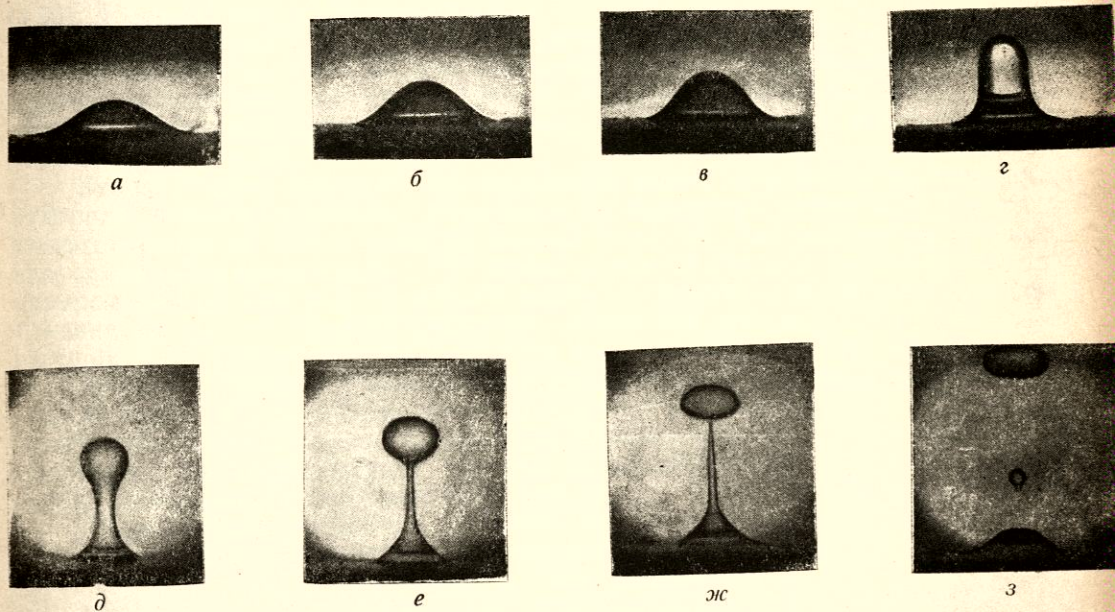


Рис. 2. Отрыв каплей масла при поляризации ртути: а, б, в, г — одна и та же капля масла при разных потенциалах (увелич. $\times 0,7$); д, е, ж, з — капли приблизительно одинаковой величины в разные моменты отрыва, происходящего при постоянном потенциале (прибл. 0,85), (увелич. $\times 0,6$).

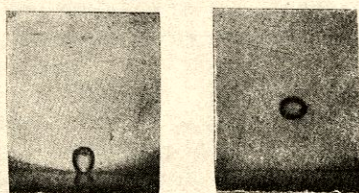


Рис. 3. Отрыв капли масла при небольшом краевом угле. Потенциал приблизительно 1,8, (увелич. $\times 0,6$).

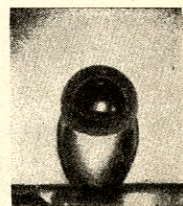


Рис. 5. Капля масла с пузырьком перед отрывом от железного катода, (увелич. $\times 4\frac{1}{4}$ раза).

Если к вазелиновому маслу прибавить 0,2% олеиновой кислоты, то такое „собираение“ капель в подщелоченном растворе идет медленнее, гистерезис наблюдается в большей мере. Углы получаются около 130° , переходя при катодной поляризации в $90-60^\circ$. В подкисленном растворе прибавка олеиновой кислоты не оказывает влияния.

При анодной поляризации, сопровождавшейся пассивированием железа (1,36), краевые углы капель уменьшаются до $20-30^\circ$.

Таким образом, было установлено, что опускание покрытого маслом металла в раствор электролита уже вызывает разрыв пленки масла на капли; при поляризации металла без выделения газов углы образовавшихся капель значительно уменьшаются, следовательно, прилипание масла к металлу значительно ухудшается.

Вторая стадия процесса обезжиривания жести начинается с выделения водорода. Мелкие пузырьки, отрываясь от электрода около капли масла, задерживаются на границе между маслом и водой. Так как поверхностное натяжение на границе масло—газ меньше, чем на границе раствор—газ, то пузырек как бы втягивается каплей масла; с другой стороны, так как натяжение масло—газ больше разности натяжений раствор—газ и масло—раствор, то пузырек не целиком уходит в масло, а остается на границе раздела пузырек—раствор. Равновесное положение пузырька на границе между каплей масла и раствором для того случая, когда пузырек настолько мал, что его гидростатическое выталкивание не деформирует заметно поверхность капли, схематически изображено на рис. 4.

В дальнейшем пузырек этот растет как за счет новых попадающих в каплю пузырьков, так, главным образом, за счет диффузии водорода из пересыщенного водородом раствора. Рост этот происходит очень быстро. Под действием подъемной силы пузырька капля масла вытягивается, как видно на рис. 5 (см. вклейку), что способствует преодолению гистерезиса при уменьшении угла. Наконец, когда пузырек становится достаточно велик, он отрывает каплю от электрода и уносит ее на поверхность раствора. Если при этом на электроде остается маленькая капелька, то цикл с пузырьком повторяется, пока поверхность не освобождается полностью от масла. На нижней и боковой поверхности электрода происходит аналогичный процесс, только капля получает иную форму.

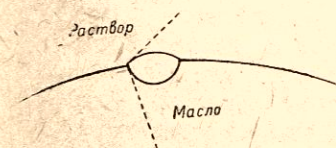


Рис. 4. Пузырек газа на границе масло-раствор.



Рис. 6. Зависимость краевых углов вазелинового масла от потенциала. Платина.

Платина. Аналогичный процесс наблюдался и на платиновой жести. Здесь гистерезис был несколько меньше, чем на железе, поэтому изменение углов было значительнее и закономернее. Краевые углы капель октана и вазелинового масла имеют наибольшее значение (порядка 85°) при потенциале близком к 0,0 норм. каломельного электрода. Однако капли, получившиеся при собирании пленки масла, и здесь имели больший угол, чем капли, посаженные на электрод, уже находящийся в растворе. Особенно значителен гистерезис при анодной поляризации, где благодаря окислению платины подвижность капель сильно снижается. Лучшие результаты получаются в области катодной ветви кривой, которая и приведена на рис. 6. Эта ветвь кривой получена при измерении краевых углов „собирающихся“ капель: электрод, покрытый слоем масла, опускался в раствор при потенциале 0,2 и затем наблюдалось уменьшение краевых углов в зависимости от увеличения катодной поляризации. Гистерезис здесь незначителен.

Положение этой кривой в принципе подтверждается полученными позд-

нее результатами измерения краевых углов пузырьков водорода на платине*.

Удаление масла с поверхности платины в общем происходит так же, как и в случае железа.

Твердый жир. Железная пластинка, покрытая слоем вакуумного жира, подвергалась катодной поляризации. При потенциале 1,3 в отсутствие выделения водорода уже наблюдается небольшое отставание слоя жира у краев пластинки, очевидно, вследствие улучшения смачивания металла водой. Затем, при 1,4 V наступает обильное выделение водорода, пузырьки которого прилипают с внутренней стороны к пленке и постепенно приподнимают ее с краев. Наконец, пленка с пузырьками целиком отрывается от электрода и всплывает на поверхность. В тех случаях, когда пленка была очень тонка, она отрывалась от электрода кусочками.

Заключение

Опыт показал, что уже внесение покрытого маслом металлического предмета в раствор электролита приводит к собиранию пленки масла в капли под действием силы поверхностного натяжения. В горячем растворе также могут собираться и жиры, твердые при комнатной температуре. Это образование капель из сплошной пленки должно облегчать последующее механическое удаление жира с поверхности металла. Таким образом явление смачивания играет определенную роль и при обычном механическом обезжиривании в горячем растворе едкой щелочи.

Катодная поляризация увеличивает смачиваемость металла водой, еще более облегчая удаление жира или масла с поверхности металла. В случае металла с совершенно гладкой поверхностью — ртути, одной катодной поляризации без выделения газа уже достаточно для полного обезжиривания. В случае твердых поверхностей, на которых подвижность капель масла гораздо меньше, оказывается еще необходимым вспомогательное действие пузырьков газа, сцепление которых с каплями масла зависит от соотношения между поверхностными силами на поверхностях раздела раствор—газ и масло—газ.

Легко видеть, что процесс электролитического обезжиривания в последней своей стадии является как бы обращением процесса флотации. При флотации мы стремимся с помощью органического вещества прикрепить пузырек к поверхности твердого тела; при катодном же обезжиривании мы создаем такие условия, чтобы пузырек мог удалить с поверхности твердого тела органическое вещество³.

При сильной катодной поляризации электрода с него должны удаляться не только механические загрязнения, но и адсорбированные органические вещества⁴.

Понятно, что при катодном обезжиривании в качестве электролита следует применять раствор щелочи или соли щелочного металла, так как в этих растворах можно достичь значительного катодного потенциала. При анодном обезжиривании железа получению высокого анодного потенциала способствует пассивирование электрода.

Мы считаем, таким образом, что явления смачивания и их зависимость от поляризации поверхности металла лежат в основе процесса электролитического обезжиривания. Наряду с этим могут, однако, иметь некоторое значение и другие факторы, влияющие на состояние поверхности металла, или на соотношение поверхностных сил на границе раствор—масло—газ. Действительно опыт показывает, что те или другие добавки к раствору могут ускорять или замедлять процесс обезжиривания**. Выяснение этих вопросов потребовало бы, однако, еще дальнейшего более детального исследования.

* См. статью Городецкой и Кабанова в этом номере журнала.

** Так, например, в цитированной статье Голомбик, Лев и Петина показано ускоряющее действие фосфатов на процесс обезжиривания.

Выводы

Полное удаление жидкого масла с гладкой поверхности ртути происходит при сильной катодной поляризации, вследствие увеличения смачивания металла водой, которое было изучено в предыдущих работах лаборатории.

В случае твердых металлов (железо, платина) процесс обезжиривания протекает в две стадии. При погружении металла в раствор из сплошной пленки масла образуются отдельные капли. Под действием поляризации электрода краевые углы этих капель уменьшаются, но вследствие гистерезиса смачивания капли масла еще не отрываются от поверхности твердых металлов, как это имеет место для ртути. Во второй стадии обезжиривания на границу между каплями масла и раствором проникает пузырек водорода, который растет за счет диффузии из пересыщенного водородом раствора. Когда подъемная сила пузырька оказывается достаточной, гистерезис смачивания преодолевается, краевой угол капли уменьшается до нуля и капля улетает вместе с пузырьком на поверхность раствора.

Твердый жир удаляется аналогичным образом: при значительной поляризации пленка жира начинает по краям отставать от металла; пузырьки выделяющегося водорода пристаю к пленке и приподнимают ее, помогая преодолеть гистерезис смачивания.

Выражаю глубокую благодарность проф. А. Н. Фрумкину за руководство настоящей работой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва.

Поступило в редакцию
13 июля 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журн. физич. химии 3, 351, 1932.
2. См. напр. Grube, стр. 231, 1930; Pfanhauser и др. Также обзорные статьи в Metallwaren Ind. und Galvan 30, 129, 1932; 29, 549, 1931; Met. Ind. (Lond.) 40, 589, 1932 и др.
3. См. Frumkin, Z. Physik 35, 792, 1926.
4. Журн. общей химии 3, 279, 1933.