

УДК 541.13

Б. В. Скіп, В. В. Нечипорук, Т. М. Олійник

ЕФЕКТИ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗИ В ПРИСУТНОСТІ ЯВИЩА ПРОСТОРОВОГО САМОСТРУКТУРУВАННЯ

Досліджено вплив ефекту Релея-Бенара під час проведення процесу електролізу в системі $\text{Cu}-\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}-\text{Cu}$ з метою з'ясування витрат енергії на осадження одиниці маси металу та можливості інтенсифікації процесу. Виявлено прискорення електрохімічного процесу за рахунок явища самоструктурування у квазіпотенціостатичному та зменшення витрати електричної енергії у гальваностатичному режимах.

Процеси масо- і теплообміну відіграють важливу, а інколи і визначальну роль при створенні нових технологій. В літературі описано багато типів здійснюваних в природі і отриманих в експериментальних умовах дисипативних структур. З точки зору розв'язання технологічних завдань використання впорядкованих (як правило циркуляційних) гідродинамічних структур представляє значний інтерес завдяки зменшенню енергетичних витрат на проведення процесу та розробки на основі цих методів надійних способів підвищення ефективності технологічної апаратури.

В електрохімічних системах формування просторових дисипативних структур може відбуватись внаслідок дії двох основних ефектів: Релея-Бенара та Марангоні. Другий з них може проявлятися тільки в системах рідкий електрод—рідкий електроліт. Гідродинамічна нестійкість завдяки ефекту Релея-Бенара виникає при наявності антипаралельного силі земного тяжіння градієнта густини. Останній виникає внаслідок концентраційної неоднорідності при проведенні електрохімічного процесу між плоскими горизонтально розміщеними електродами, коли анод знаходиться над катодом [1, 2].

Мета даної роботи — з'ясування кількісних величин інтенсифікації електрохімічного процесу в залежності від міжелектродної відстані та значень електричних потужностей, спожитих на одиницю осадженої-розчиненої маси металу при різних концентраціях та складах електроліту.

Проведення процесу в гальваностатичному режимі передбачає однакову швидкість осадження металу за один і той же час. Потужність, затрачена на осадження цієї маси металу, становитиме $P=UI$, а відношення напруги (U) у відсутності ПДС до напруги при наявності ПДС вказуватиме,

у скільки разів більше витрачається енергії (за один і той самий проміжок часу, при однакових струмах (I)) на осадження однакової маси металу. Методика експерименту та обладнання для його проведення детально описані в [3, 4]. Нагадаємо, — площа електрода становила 28.26 см^2 . Позначення $U_{(\alpha=0)}$, $U_{(\alpha=180)}$ означають геометрію в комірці, коли верхнім електродом є катод або анод відповідно.

Експериментальні дані про вплив концентрації іонів деполаризатора в умовах механічної рівноваги та в конвективному стані свідчать про зменшення міжелектродної напруги при однакових значеннях сили струму та про природне збільшення швидкості процесу електролізу (рис. 1). Однак у присутності коміркового дисипативного структурування напруга на комірці нижча, ніж у стані з механічною рівновагою. Конвекція в системі призводить до зменшення ефективної товщини дифузійного шару [5], збільшення швидкості доставки електроактивних компонент від одного електрода до іншого та зменшення поляризації електродів.

Присутність у системі індеферентного електролізу H_2SO_4 суттєво зменшує міжелектродну напругу на комірці у випадку механічно-рівноважного стану та незначно збільшує верхню межу робочих струмів як в присутності, так і у відсутності структурування (рис. 1, криві 4, 5). Вплив індеферентного електролізу на систему, в якій присутня циркуляційна конвекція, мізерний, що вказує на домінування конвективного способу зменшення поляризації та вирівнювання концентрації в об'ємі електроліту над способом впливу індеферентного електролізу. Слід зауважити, що присутність у розчині сірчаної кислоти у вказаних концентраціях спричинює зменшення перенапруги виділення водню.

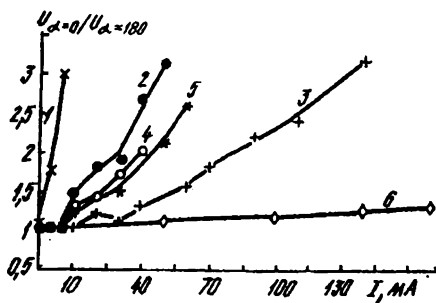
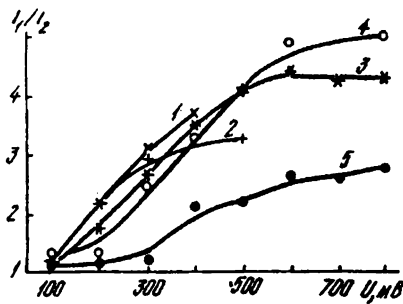


Рис. 1. Залежність відношення напруг $U_{(\alpha=0)}/U_{(\alpha=180)}$ на комірі. Концентрація Cu^{2+} : 1 — $3.9 \cdot 10^{-3}$; 2 — $39 \cdot 10^{-3}$; 3 — 0.39 М; 4 — $39 \cdot 10^{-3}$ М + 0.01 М H_2SO_4 ; 5 — $39 \cdot 10^{-3}$ М + 0.05 М H_2SO_4 ; 6 — 0.75 М + 1 М H_2SO_4 .

Рис. 2. Інтенсифікація процесу електролізу в режимі просторової самоорганізації при різних міжелектродних відстанях: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4, 5 — 10 мм.



Як показало порівняння енергетичних параметрів $U_{(\alpha=0)}/U_{(\alpha=180)}$ при різних концентраціях іонів міді (рис. 1, криві 1—3), із збільшенням вмісту електроактивних компонент спостерігається тенденція до незначного зростання відношення напруг ($U_{(\alpha=0)}/U_{(\alpha=180)}$), причому із збільшенням концентрації деполаризатора спостерігається природний зсув кривих в область із більшими значеннями струмів. Це зумовлено зміною електропровідності розчину електроліту та зменшенням концентраційної поляризації електродів. Збільшення вмісту індеферентного електроліту в системі впливає аналогічно збільшенню концентрації іонів Cu^{2+} (рис. 1, криві 4, 5).

Функція $i=f(U_{(\alpha=0)}/U_{(\alpha=180)})$ при всіх досліджуваних концентраціях більша одиниці, що вказує на зменшення енергоспоживання на осадження певної однакової маси металу при використанні ПДС у дану кількість раз.

Швидкість електролізу при $U=\text{const}$ і наявності самоорганізації повинна бути [3, 4, 6] значно вища, ніж у механічно-рівноважному стані електроліту в міжелектродному просторі за рахунок додаткового перенесення електроактивних компонент конвекцією та зменшення поляризації електродів [5]. Побудовані на основі одержаних в квазіпотенціостатичному режимі експериментальних даних залежності $I_1/I_2=f(U, d)$ (рис. 2) вказують, у скільки разів швидкість процесу електролізу більша при наявності вільної конвекції, порівняно зі станом механічної рівноваги в міжелектродному просторі, і є величиною інтенсифікації. Як бачимо, в усіх випадках спостерігається збільшення величини інтенсифікації з ростом міжелектродної напруги, що вказує на посилення конвекції в міжелектродному просторі.

Однак найбільше значення прискорення процесу досягається при $d=4$ мм, що, очевидно, зумовлено певними геометричними розмірами конвективних комірок [7]. При значеннях напруг, які відповідають дифузійній кінетиці, спостерігається стабілізація величини інтенсифікації. Це може бути пояснено впливом сил в'язкості, на переборення яких потрібна додаткова дисипація енергії.

Таким чином, використання явища самоорганізації при електроосадженні в електрохімічних системах призводить як до інтенсифікації процесу, так і до зменшення енергетичних витрат.

РЕЗЮМЕ. Исследован эффект Рейлея—Бенара во время проведения процесса электролиза в системе $\text{Cu—CuSO}_4, \text{H}_2\text{O—Cu}$ с целью определения расходов электрической энергии на осаждение единицы массы металла и возможности интенсификации процесса. Обнаружено ускорение электрохимического процесса за счет явления самоструктурирования в квазипотенциостатическом и уменьшение расхода электрической энергии в гальваностатическом режимах.

SUMMARY. The Raleigh—Benard effect is investigated during realization of process of an electrolysis in a system $\text{Cu—CuSO}_4, \text{H}_2\text{O—Cu}$ with the purpose to define (determine) the charges of an electrical energy on a sedimentation unit of a mass of metal and possibility to intensify of process. The acceleration of electrochemical process is revealed at the expense of an self-organization and diminution of the power of an electrical energy under galvanostatic conditions.

1. Winder I., Plevan I., Nechiporuk V. // *Electrochem. Acta.* -1996. -1, № 17. -P. 2743—2745.
2. Винклер И. А., Нечипорук В. В., Плеван И. В. // *Электрохимия.* -1995. -31, № 1. -С. 70—72.
3. Нечипорук В. В., Скин Б. В., Баб'юк Д. П. // *Укр. хим. журн.* 1999. -65, № 8. -С. 122—126.
4. Скин Б. В., Нечипорук В. В., Баб'юк Д. П. // Там же.
5. Скорчелетти В. В. Теорет. електрохимия. -Л.: Химия, 1974.
6. Varanovsky V. // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* -1980. -5. -P. 67—72.
7. Веслер Г. Р., Крылов В. С., Шварц П., Лінде Х. // *Электрохимия.* -1986. -22, № 5. -С. 623—628.