

ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ И МАССОПЕРЕНОС ПРИ АНИОННОЙ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ В КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, neekeetina@mail.ru

Линейные диссипативные структуры возникают путем непрерывного изменения в поведении электрохимической системы при изменении управляющих параметров, например при анодной поляризации. При этом диссипативные структуры представляют собой поля концентраций без заметного движения электролита, и именно это определяет интенсивность массообменных процессов.

В общем случае интенсивность массообменного процесса характеризуется коэффициентом массопереноса K_s :

$$K_s = \frac{j}{|C_s - C_0|} = \frac{i}{zF|C_s - C_0|} = \frac{D}{\delta_N},$$

или числом Шервуда Sh :

$$Sh = \frac{K_s l}{D} = \frac{l}{\delta_N},$$

где j – удельный поток, C_s и C_0 – концентрации потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода и в объеме расплава, соответственно, i – плотность тока, z – заряд иона, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии, δ_N – толщина диффузионного слоя Нернста, l – характерный размер (расстояние между электродами).

Коэффициент массопереноса имеет максимальное значение, когда плотность тока у анода i_a достигает предельного значения.

В чистом карбонатном расплаве потенциалопределяющими ионами являются ионы кислорода O^{2-} .

Для ионов O^{2-} в начальный момент времени $C_s = 0$, следовательно, выполняется равенство:

$$i_a \cdot l = 2zFD C_0.$$

Расстояние между электродами составляет в среднем 15 мм, коэффициент диффузии по порядку величины равен 10^{-9} м²/с, а согласно критерию А. Н. Барабошкина, максимально возможное значение C_0 для большинства металлов, образующих в расплаве анионы с зарядом, равным 2, имеет порядок 10^3 моль/м³. Следовательно, для двухвалентного никеля Ni^{2+} имеем:

$$i_a \cdot l = 0,386.$$

Отсюда следует, что при изменении плотности тока от 10 до 10^3 А/м² расстояние между электродами будет составлять от 38,6 мм до 0,38 мм.

Следовательно, коэффициент массопереноса будет принимать значения, м/с:

$$K_s = \frac{10}{2 \cdot 96500 \cdot 10^3} = 5,18 \cdot 10^{-8}$$

$$K_s = \frac{10^3}{2 \cdot 96500 \cdot 10^3} = 5,18 \cdot 10^{-6}$$

При расчете числа Шервуда получаем:

$$Sh = \frac{K_s \cdot l}{D} = \frac{5,18 \cdot 10^{-8} \cdot 0,0386}{10^{-9}} = 2$$

В опытах с никелем расстояние между электродами составляло 15 мм, следовательно, плотность тока $i_a = 25,7$ А/м².

Отсюда, толщина диффузионного слоя Нернста δ_N , мм, составит:

$$\delta_N = \frac{l}{Sh} = 7,5$$

K_s и δ_N не являются постоянными величинами, они зависят от потока электрохимически активных частиц или потенциала электрода.

Анодное растворение можно описать через зависимость разности концентраций электрохимически активных частиц от диффузионного перенапряжения:

$$| \Delta C | = C_0 \left| 1 - \exp \frac{\eta_d \cdot z \cdot F}{RT} \right|.$$

Следовательно, коэффициент массопереноса будет рассчитываться как:

$$K_s = \frac{i}{z F C_0 \left| 1 - \exp \frac{\eta_d \cdot z \cdot F}{RT} \right|} = \frac{D}{\delta_N}$$

где η_d – диффузионное перенапряжение, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Концентрацию C_0 принимаем также по критерию Барабошкина, равной 10^3 моль/м³.

Коэффициент массопереноса K_s (м/с), для данного конкретного опыта составит:

$$K_s = \frac{1,33 \cdot 10^{-7}}{\left| 1 - \exp(26,6 \eta_d) \right|}$$

Максимальную интенсивность массопереноса при анодном процессе можно оценить по уравнению коэффициента массопереноса, учитывая критерий разбавленности расплава:

$$K_s = K \cdot \left(\frac{g \cdot a \cdot C_0}{\nu} \right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n},$$

где K , n – постоянные, зависящие от формы и размеров электродов и гидродинамической ситуации у поверхности электродов. Для случая с вертикальными электродами $K = 0,89$, $n = 0,25$; g – ускорение свободного падения; a – концентрационный коэффициент плотности, м³/моль, $a = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$, где ρ – плотность электролита. Среднее значение a для большинства солевых смесей равно 10^{-4} м³/моль.

Следовательно, $K_s = 2,53 \cdot 10^{-7}$ м/с.

Таким образом, коэффициент массопереноса при естественной конвекции по порядку величины равен 10^{-7} – 10^{-8} , что всего на один порядок больше коэффициента для чистой молекулярной диффузии.

В общем случае естественно-конвективного течения у электрода, толщина диффузионного слоя является функцией плотности тока i или перенапряжения η , и уравнение поляризационной зависимости будет иметь вид:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 + \left(\frac{i}{i_a} \right)^{\frac{1}{1+n}} \right).$$

При $n = 0,8$ (константа для плоских вертикальных электродов), получаем зависимость:

$$\eta = \frac{8,31 \cdot 873}{2 \cdot 96500} \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{i}{25,7} \right)^{\frac{1}{1,8}} \right),$$

$$\eta = 0,0376 \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{i}{25,7} \right)^{0,55} \right).$$

График зависимости плотности тока от перенапряжения представлен на рис. 1.

По сравнению с графиком аналогичного вида для катодного процесса, кривая зависимости представляет собой ветвь параболы с вертикальной осью, а не с горизонтальной, то есть при изучении анодного процесса невозможно говорить о предельной плотности тока. Но явно наблюдается предельное перенапряжение 0,14 В, которое вероятно вносит вклад в измеряемый потенциал. При этом величина i_a уже может не иметь смысла предельной плотности тока, а представлять собой некоторую постоянную, численное значение которой зависит от характера процесса.

Поляризационная кривая для никеля при 600 °С в чистом карбонатном расплаве представлена на рис. 2. И по ней явно видно, что предельное значение плотности тока не достигается, она постоянно растет в зависимости от потенциала. К тому же на поляризационной кривой отсутствует первый максимум тока, что говорит о том, что при анодной поляризации развивается режим, сходный с ламинарным течением, но обладающий другими характеристиками. Также этот факт указывает на пассивацию поверхности электрода.

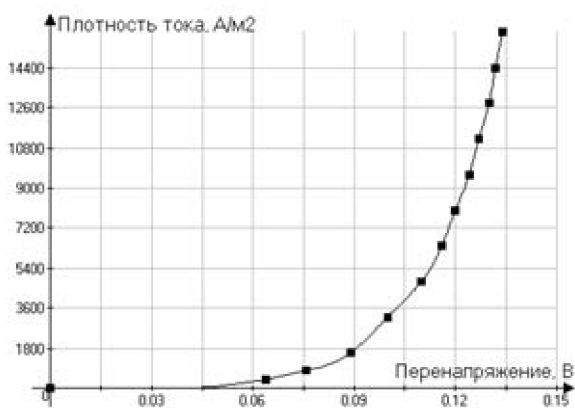


Рис. 1

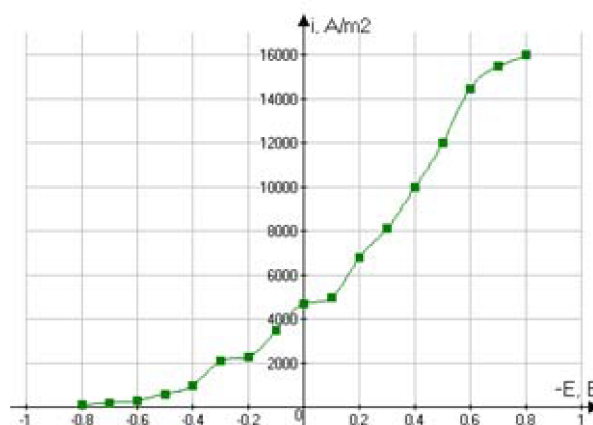


Рис. 2