УДК 544.654.2:544.567

Гумённый Антон Сергеевич, доцент (КузГТУ, г. Кемерово)
Anton Sergeevich Gumennyy, Associate Professor (KuzSTU, Kemerovo)
Янина Татьяна Ивановна, доцент (КузГТУ, г. Кемерово)
Tatyana Ivanovna Yanina, Associate Professor (KuzSTU, Kemerovo)
Спирина Кира Дмитриевна, студент (КузГТУ, г. Кемерово)
Kira Dmitrievna Spirina, Student (KuzSTU, Kemerovo)
Данилов Данила Григорьевич, студент (КузГТУ, г. Кемерово)
Danila Grigoryevich Danilov, Student (KuzSTU, Kemerovo)

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

EFFECT OF A STATIC MAGNETIC FIELD ON THE KINETICS OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES AND THE RATE OF METAL DEPOSITION

Аннотация. По литературным данным рассмотрено влияние магнитного поля на осаждение меди и электрокоагуляционную очистку воды. Проанализированы зависимости предельного тока, результаты обработки с алюминиевыми и стальными анодами и условия сопоставления энергетических затрат.

Abstract. Published studies of magnetic field effects on copper electrodeposition and electrocoagulation are reviewed. Limiting-current relationships, treatment with aluminum and steel anodes, and the conditions for comparing energy consumption are examined.

Введение

Скорость осаждения металла из электролита определяется условиями протекания электродной реакции и поступления ионов к поверхности. При увеличении плотности тока концентрация ионов вблизи катода уменьшается, вследствие чего дальнейшее ускорение осаждения связано с подводом вещества из объема раствора [1]. Постоянное магнитное поле позволяет воздействовать на движение электролита за счет сил, возникающих при прохождении тока. Характер этого движения зависит от расположения электродов и магнитной системы, что определяет необходимость рассматривать опубликованные результаты совместно с условиями их получения [2, 3].

В данной работе проведен обзор исследований осаждения меди и электрокоагуляционной очистки воды [2–5]. Рассмотрены физические причины изменения скорости процесса, зависимости предельного тока и

результаты применения поля при использовании разных анодов. При анализе основное внимание уделяется тому, какие измеренные величины подтверждают действие поля и в каких условиях эти результаты могут быть использованы для оценки технологического процесса.

Массоперенос и скорость осаждения меди

В работе Hinds и соавторов [3] влияние постоянного магнитного поля исследовалось при электролизе водных растворов солей меди. Индукция достигала 6 Тл. Для раствора $CuSO_4$ с концентрацией около 1 моль/л усиление осаждения было выражено при pH ≤ 1. Авторы сопоставляли вольтамперометрические и импедансные измерения с результатами, полученными на вращающемся дисковом электроде. Сходство действия магнитного поля и вращения электрода, а также зависимость эффекта от вязкости раствора позволили связать увеличение тока с вынужденной конвекцией вблизи поверхности.

Движение электролита обусловлено передачей импульса от заряженных частиц жидкости. Магнитная составляющая силы Лоренца, действующая на отдельный ион, и сила, отнесенная к единице объема электролита, определяются выражениями [1, 2]

$$\mathbf{F}_L = ze\,(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad \mathbf{f}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$$

где z — зарядовое число иона, e — элементарный заряд, v — скорость его движения, B — магнитная индукция, j — плотность тока. Полужирным начертанием обозначены векторные величины. Направление объемной силы задается векторным произведением j и B, а ее модуль составляет jB sin α, где α — угол между током и полем. В связи с этим при заданной индукции изменение расположения электродов относительно магнитов изменяет условия перемешивания.

Связь движения жидкости с током осаждения рассматривается с помощью модели диффузионного слоя. При достижении предельного режима концентрация реагирующих ионов у катода становится близкой к нулю, и модуль предельной плотности тока определяется зависимостью [1]

$$j_{lim} = \frac{zFDC_0}{\delta}$$

В этом выражении C_0 — объемная концентрация ионов металла, D — их коэффициент диффузии, δ — эффективная толщина диффузионного слоя, F — постоянная Фарадея. Для рассматриваемой реакции восстановления z равно числу принимаемых ионом электронов. Усиление конвекции уменьшает толщину слоя, что при остальных равных условиях приводит к увеличению предельного тока.

Hinds и соавторы [3] сопоставили полученные результаты с моделью ламинарного пограничного слоя. Для избыточной предельной плотности

тока, обусловленной магнитным воздействием, ими подтверждена зависимость вида

$$\Delta j_{lim} \propto B^{\frac{1}{3}} C_0^{\frac{4}{3}}$$

Прирост предельной плотности тока отсчитывается относительно режима без поля. Приведенная зависимость получена для исследованной авторами системы и показывает нелинейный характер изменения тока с индукцией. Для использованной геометрии ячейки переход к турбулентному движению наблюдался при произведении Bj порядка 1000 Н/м³ [3]. Применение этих закономерностей к другой ячейке требует учета ее размеров, расположения электродов и свойств электролита.

Влияния магнитного поля на собственно кинетику электродной реакции в данной работе установлено не было [3]. Это обстоятельство существенно при интерпретации роста общего тока. Для определения скорости осаждения необходимо выделить его часть, соответствующую восстановлению металла. Молярная скорость осаждения на единицу площади связана с парциальной плотностью тока выражением [1]

$$r_m = \frac{j_m}{zF}$$

где j_m — плотность тока восстановления металла, r_m выражается в моль/(м²·с). При протекании побочных реакций доля j_m в общем токе изменяется. Поэтому сопоставление массы полученного осадка с прошедшим зарядом необходимо и при наличии магнитного поля. Скорость получения металла определяется с учетом выхода по току.

Monzon и Coey [2] рассматривают также действие потоков, возникающих на микрометровом масштабе около неоднородностей поверхности. Такие потоки изменяют условия образования зародышей и роста кристаллов, влияют на структуру и текстуру осадка, отрыв пузырьков водорода. Следовательно, средняя скорость осаждения не дает полного представления о состоянии покрытия. При выборе режима магнитного воздействия приходится учитывать локальное распределение тока и требования к равномерности получаемого слоя.

Магнитное поле при электрокоагуляционной очистке воды

При электрокоагуляции металл анода растворяется с образованием соединений, участвующих в удалении загрязнителей из воды. В ходе обработки поверхность покрывается отложениями, свойства которых влияют на прохождение тока. Поэтому действие магнитного поля в таких системах связывают как с перемещением вещества в растворе, так и с состоянием анода.

Yasri и соавторы [4] изучали электрокоагуляцию модельных растворов и промысловых вод, содержащих неорганические загрязнители. Сопо-

ставлялось применение алюминиевых и стальных анодов, причем магнитное поле располагалось перпендикулярно электрическому. Для алюминия авторы получили улучшение обработки и уменьшение загрязнения поверхности. При индукции 0,158 Тл удельное сопротивление образовавшегося слоя снижалось примерно на 23 %. В опытах со сталью образование отложений ускорялось. Полученные результаты указывают на необходимость учитывать материал анода при оценке действия поля, поскольку изменение только условий перемешивания не описывает весь процесс образования отложений.

В исследовании Aguilar Ascon и соавторов [5] рассматривалась очистка стоков кожевенного производства в установке, сочетающей электрокоагуляцию и озонирование. Магнитная индукция составляла 0,03 Тл. Авторы отмечают, что в предварительных опытах изменение магнитного поля не обеспечивало заметного дополнительного снижения мутности воды. В основном плане эксперимента поле сохраняли постоянным, изменяя ток, время обработки и подачу озона. Это определяет область интерпретации полученных зависимостей, поскольку они характеризуют работу комбинированной установки при заданном поле.

По результатам оптимизации в работе приведено снижение химического потребления кислорода (ХПК) на 41,8 % при токе 6,8 А и времени 30 мин. Для взвешенных веществ показатель удаления составил 97,9 % при токе 5,72 А и времени 28 мин [5]. В обоих случаях применялось озонирование, режим которого также входил в оптимизацию. Различие полученных режимов связано с выбором показателя очистки. Для определения дополнительного эффекта магнитного поля потребовалось бы сопоставление с обработкой без поля при тех же остальных параметрах.

Сопоставление литературных результатов

Сопоставление рассмотренных работ показывает, что одинаковое по названию магнитное воздействие исследовалось в существенно разных условиях. В случае осаждения меди авторы проверяли механизм усиления массопереноса, при электрокоагуляции оценивали влияние материала анода, а в комбинированной установке подбирали режим совместной обработки. Поэтому приведенные в таблице 1 результаты следует рассматривать с учетом того, какая величина определялась в каждой работе.

Таблица 1 — Условия и результаты рассмотренных исследований

Исследование	**Параметры**	**Основание для вывода**
Осаждение меди [3]	$CuSO_4$ около 1 моль/л, pH ≤ 1, поле до 6 Тл	Сопоставление с вращающимся электродом подтвердило роль конвекции. Установлена степенная зависимость прироста предельного тока
Электрокоагуляция [4]	Модельные и промысловые воды, Al- и Fe-аноды	Для Al при 0,158 Тл удельное сопротивление слоя уменьшилось примерно на 23 %. При использовании стали отложения образовывались быстрее
Комбинированная очистка [5]	Стоки кожевенного производства, поле 0,03 Тл, озонирование	Оптимизация по ХПК и взвешенным веществам дала разные режимы. Показатели 41,8 и 97,9 % относятся к совместной обработке

Условия оценки энергетических затрат

Для оценки затрат на электроосаждение требуется знать количество полученного металла и время обработки. При очистке воды дополнительно задается конечное содержание загрязнителей. Различия режимов электролиза учитываются по измеренным значениям напряжения и тока в течение рабочего цикла. Затраченная на ячейку электрическая энергия определяется выражением

$$W = \int_0^t U(\tau)\, I(\tau)\, d\tau$$

где U(τ) и I(τ) — текущие значения напряжения и силы тока, t — длительность цикла. Для постоянного режима энергия равна W = UIt. Удельный расход при осаждении относят к массе полученного металла m, при очистке воды — к обработанному объему V

$$w_m = \frac{W}{m}, \quad w_V = \frac{W}{V}$$

При выражении W в джоулях, m в килограммах и V в кубических метрах удельные показатели имеют размерность Дж/кг и Дж/м³ соответственно. Их сопоставление проводится для одинаковой толщины и качества покрытия либо одинаковой конечной степени очистки. Для установки в целом учитывается также энергия вспомогательного оборудования. В схеме с электромагнитом к ней относится питание обмоток, в комбиниро-

ванном процессе — работа озонатора. Применение постоянных магнитов исключает расход на питание магнитной системы, однако ее стоимость входит в затраты на оборудование. Для расчета себестоимости требуются также данные о расходе анодов, реагентов и обращении с осадком. Поэтому количественную экономию можно определить после сведения этих данных к одной единице продукции или объема обработанной воды.

Заключение

По результатам рассмотренных исследований постоянное магнитное поле позволяет изменять массоперенос при осаждении меди. Степенная зависимость прироста предельного тока и наблюдавшийся переход к турбулентному движению относятся к определенной геометрии ячейки и составу электролита [3]. При электрокоагуляции материал анода влияет на образование отложений, что подтверждается различием результатов для алюминия и стали [4]. В установках с озонированием требуется учитывать совместное действие примененных способов очистки [5]. Практическая оценка магнитного воздействия должна включать данные о количестве полученного металла или конечном составе воды, выходе по току и полном расходе энергии на обработку.

Список литературы

1. Дамаскин Б. Б. Электрохимия : учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 2006. — 672 с.

2. Monzon L. M. A., Coey J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review // Electrochemistry Communications. 2014. Vol. 42. P. 38–41. DOI 10.1016/j.elecom.2014.02.006.

3. Hinds G., Spada F. E., Coey J. M. D., Ní Mhíocháin T. R., Lyons M. E. G. Magnetic Field Effects on Copper Electrolysis // The Journal of Physical Chemistry B. 2001. Vol. 105, No. 39. P. 9487–9502. DOI 10.1021/jp010581u.

4. Yasri N., Nightingale M., Cleland K. J., Roberts E. P. L. The impact of a magnetic field on electrode fouling during electrocoagulation // Chemosphere. 2022. Vol. 303, Pt. 3. Article 135207. DOI 10.1016/j.chemosphere.2022.135207.

5. Aguilar Ascon E., Marrufo Saldaña L., Neyra Ascón W. Reducing Tannery Wastewater Pollutants through a Magnetic-Field and Ozone-Treatment Electrocoagulation System using Response Surface Methodology // Journal of Ecological Engineering. 2024. Vol. 25, No. 1. P. 74–83. DOI 10.12911/22998993/173566.