

**BADANIA JAKOŚCIOWE WPŁYWU STANU
POWIERZCHNI KATODY NA WYNIKI POMIARÓW
WSPÓLCZYNNIKÓW WYMIANY MASY TECHNIKĄ
ELEKTROLITYCZNĄ**

QUALITATIVE RESEARCH ON THE INFLUENCE OF
THE CATHODE SURFACE STATE ON MEASUREMENT
RESULTS OF MASS TRANSFER COEFFICIENTS USING
ELECTROLYTIC TECHNIQUE

Joanna Wilk*, Sebastian Grosicki

*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Zakład Termodynamiki,
Al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów
e-mail: joanwilk@prz.edu.pl

Materiał prezentowany na konferencji Młodzi dla Techniki 2017

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Stanowisko badawcze i metodyka pomiarów

2. Wyniki badań i dyskusja

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. inż. Joanna Wilk – absolwentka Wydziału Mechanicznego Politechniki Rzeszowskiej. Od roku 1990 jest zatrudniona na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej. W 2001 roku uzyskała stopień doktora, w 2014 roku – stopień doktora habilitowanego nauk technicznych w dziedzinie budowa i eksploatacja maszyn o specjalności wymiana ciepła. Od 2014 roku pracuje na stanowisku profesora uczelnianego, najpierw w Katedrze Termodynamiki i Mechaniki Płynów, a następnie w Zakładzie Termodynamiki. Jej zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z techniką cieplną, a w szczególności z wymianą ciepła w minisystemach oraz układach z nanocieczami. Zasadnicza część prowadzonych przez nią badań opiera się na analogii procesów wymiany masy i ciepła oraz wykorzystaniu techniki elektrolitycznej do badań wymiany masy.

Mgr inż. Sebastian Grosicki ukończył studia magisterskie na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Pracę magisterską wykonał w Katedrze Technologii Tworzyw Sztucznych, gdzie w 2005 roku podjął pracę na stanowisku naukowo-technicznym. Od 2011 roku asystent na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej, gdzie obecnie prowadzi badania związane z pracą doktorską realizowaną w Zakładzie Termodynamiki. Przedmiotem jego zainteresowań naukowych są elektrochemiczne metody do wyznaczenia współczynników wymiany masy/ciepła oraz zastosowanie nanociecz w celu intensyfikacji procesów wymiany masy/ciepła.

ABSTRACT

The paper presents the results of qualitative investigations on the effect of the cathode surface state on mass transfer coefficients during the electrochemical process. Electrochemical methods have wide applications [1]. One of these methods is the limiting current technique which is used in model studies on mass and heat transfer. Exemplary applications of the limiting current technique in heat transfer research with the use of mass/heat transfer analogy can be found in [2–7]. In the present paper the authors focused on measuring the mass transfer coefficients at the flat nickel cathode under free convection conditions. A schematic diagram of the measuring system is shown in Fig.1. The obtained voltammograms with clear visible flat segments representing limiting current values are presented in Fig. 2–4. In turn, Table 2 and 3 include the results of mass transfer coefficients calculation on the basis of limiting current values obtained for different conditions of cathode surface. The surface of cathode was prepared before the experiment. It was polished using 400-, 600- and 800-grade SiC paper. Next, the cathode was polished by the special abrasive compound. Necessary for mass transfer coefficient calculations the ion concentration was measured using iodometric titration method. The experimental results confirmed the importance of keeping the measurement conditions. The cathode surface smoothing increases the mass transfer coefficients. The results are consistent with those received by the other researchers [9].

Keywords: electrolytic technique, mass/heat transfer

Słowa kluczowe: technika elektrolityczna, wymiana masy/ciepła

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

A	– powierzchnia katody [m^2]
C_b	– stężenie roboczych jonów w masie elektrolitu [kmol/m^3]
C_w	– stężenie roboczych jonów przy powierzchni katody [kmol/m^3]
F	– stała Faradaya [$96493 \times 10^3 \text{ A s/kmol}$]
h_D	– współczynnik wymiany masy [m/s]
I	– natężenie prądu [A]
I_{lim}	– wartość prądu granicznego [A]
n	– elektronowość reakcji elektrodowej [-]
V	– napięcie prądowe [V]

WPROWADZENIE

Metody elektrochemiczne znajdują szereg zastosowań w wielu dziedzinach nauki, a także w różnych gałęziach przemysłu. W ostatnich czasach nastąpił szczególny rozwój tychże metod ze względu na ciągle postępujący rozwój elektroniki. Dzięki temu rozwojowi powstaje nowoczesna aparatura elektroniczna umożliwiająca bardzo dokładne pomiary wielkości elektrycznych oraz uproszczenie samych procedur pomiarowych. Metody elektrochemiczne znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, energetyce, metalurgii, inżynierii materiałowej, inżynierii procesowej i wielu innych. Specjalne zastosowania niektórych metod elektrochemicznych można również znaleźć w medycynie, farmacji oraz bioanalityce [1].

W prezentowanej pracy skupiono się na wybranej metodzie elektrochemicznej – metodzie prądów granicznych, w odniesieniu do zastosowań w badaniach modelowych wymiany ciepła i masy. Metoda prądów granicznych jest techniką elektrolityczną związaną z transportem masy w procesie elektrodowym. Analogiczne procesy wymiany masy i ciepła stanowią istotę badań modelowych wymiany ciepła na podstawie uzyskanych wyników dla wymiany masy. Podstawą metody jest pomiar wartości prądów granicznych powstających w obwodzie zewnętrznym podczas procesów elektrolitycznych zachodzących w układzie z elektrolitem. Powierzchnia katody jest elementem modelującym powierzchnię wymiany ciepła w zjawisku rzeczywistym. Stan powierzchni katody jest jednym z ważniejszych czynników wpływających na przebieg i wyniki pomiarów.

Metoda analogii wymiany masy i ciepła w badaniach procesów cieplnych w urządzeniach energetycznych i ich elementach znalazła znaczące zastosowanie. Przykłady aplikacji metody można znaleźć m.in. w pracach [2–7].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu stanu powierzchni stosowanych katod na intensywność procesów wymiany masy przy powierzchni katod wyrażoną wielkością współczynnika wymiany masy. W badaniach zamodelowano proces transportu masy w warunkach konwekcji swobodnej. Przeprowadzone badania są badaniami jakościowymi. Przewiduje się ich kontynuację, kiedy zostaną również określone ilościowo wartości chropowatości powierzchni katody oraz ich wpływ na wielkość współczynnika wymiany masy.

1. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA POMIARÓW

Badania wymiany masy przeprowadzono z zastosowaniem metody prądów granicznych wykorzystującej zjawisko dyfuzji kontrolowanej podczas procesów elektrolizy. Transport jonów w tym przypadku odbywa się poprzez konwekcję, migrację oraz dyfuzję. Jeżeli pominiemy strumienie jonów: konwekcyjny (bardzo niewielki) oraz migracyjny, który można zmniejszyć dobierając odpowiednie stężenie elektrolitu podstawowego – wtedy wymiana masy odbywa się poprzez tylko dyfuzję przy powierzchni elektrody. Wykorzystując prawo Faradaya do określenia

wartości natężenia prądu w obwodzie zewnętrznym dla układu z elektrolitem, jeżeli do anody i katody jest przyłożone napięcie; prawo Ficka dla wymiany masy przez dyfuzję; oraz model Nernsta do określenia stężenia jonów przy powierzchni elektrody – otrzymuje się zależność [8]:

$$I = AnFh_D(C_b - C_w) \quad (1)$$

Zwiększanie napięcie przyłożonego z zewnątrz do elektrod powoduje spadek stężenia jonów przy powierzchni elektrody. Jeżeli powierzchnia anody jest znacznie większa od powierzchni katody to można osiągnąć stan, w którym stężenie jonów roboczych przy powierzchni katody osiąga wartość równą zero. Pojawia się wówczas kontrolowana dyfuzja jonów przy katodzie. Współczynnik wymiany masy można wyliczyć z zależności:

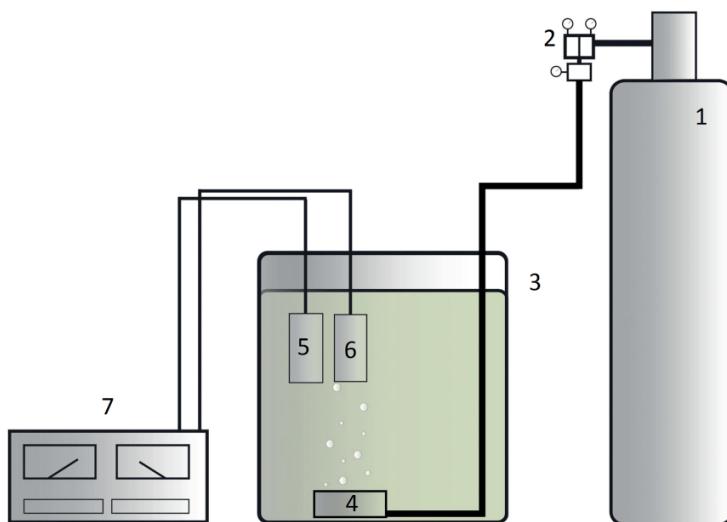
$$h_D = \frac{I_{\text{lim}}}{nFAC_b} \quad (2)$$

gdzie I_{lim} jest natężeniem prądu granicznego, jego wartość odpowiada płaskiemu odcinkowi na krzywej polaryzacyjnej.

W prowadzonych badaniach, elektrolit stanowił wodny roztwór równomolowej mieszaniny $K_3Fe(CN)_6$ i $K_4(Fen)_6$ w obecności jednomolowego roztworu NaOH jako elektrolitu podstawowego. Proces oksydacyjno-redukcyjny w tym przypadku opisuje reakcja:



Elektrolit był płukany azotem w celu zminimalizowania wystąpienia innych reakcji będących źródłem błędów pomiarowych (redukcja tlenu na katodzie czy reakcje występujące pod wpływem światła). Płukanie azotem o jednakowym natężeniu powodowało również ruch elektrolitu, który modelował zjawisko konwekcji swobodnej w rzeczywistych warunkach wymiany ciepła. Eksperyment przeprowadzono na stanowisku pomiarowym, którego schemat prezentuje Rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 – butla z azotem, 2 – reduktor ciśnienia, 3 – zbiornik z elektrolitem, 4 – zbiornik dodatkowy do płukania azotem elektrolitu, 5 – anoda, 6 – katoda, 7 – multimetry

Figure 1. Scheme of the measurements section: 1 – nitrogen tank, 2 – gas regulator, 3 – electrolyte tank, 4 – additional tank for rinsing the electrolyte by nitrogen, 5 – anode, 6 – cathode, 7 – multimeters

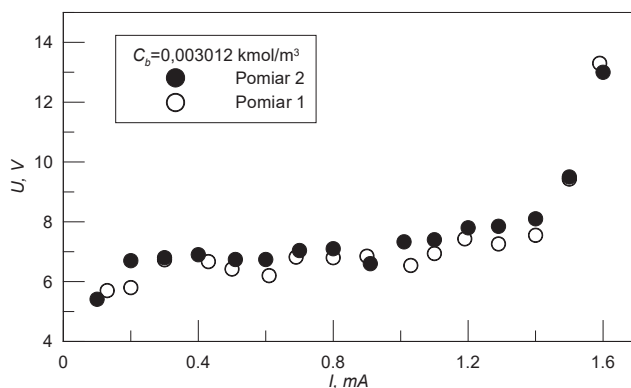
Jako elektrody zastosowano dwie płaskie płytki wykonane z blachy niklowej o grubości 4 mm i czystości 99,6%. Wymiary obu elektrod wynosiły $0,07 \times 0,1$ m. W celu uzyskania większej powierzchni aktywnej dla anody w procesie elektrolizy obie ścianki główne o wymiarach $0,07 \times 0,1$ m stanowiły jej powierzchnie roboczą. Powierzchnie boczne anody zostały zabezpieczone termoutwardzalną farbą proszkową o podwyższonej odporności na agresywne środowisko. Aktywną powierzchnią katody była jedna ze ścianek o wymiarach $0,07 \times 0,1$ m. Pozostałe powierzchnie podobnie jak w przypadku anody zostały zabezpieczone warstwą ochronną z ww. farby proszkowej i utwardzone w temperaturze 180°C przez 30 minut. Dzięki takiemu działaniu powierzchnia anody była dwukrotnie większa od powierzchni katody. W celu określenia wpływu stanu powierzchni katody na wyniki pomiarów współczynników wymiany masy, powierzchnia ta była odpowiednio polerowana przed każdorazowym procesem elektrolitycznym. Do polerowania użyto wodoodpornego papieru ściernego na bazie SiC. Wstępnie oszlifowaną powierzchnię katody polerowano kilkakrotnie papierem o granulacji 400, aż do uzyskania jednolitego wyglądu katody. By zachować równomierność polerowania, powierzchnia katody polerowana była na arkuszach papieru ściernego, który był rozłożony na płycie trawerskiej. By zniwelować mogące powstać w skutek nacisku różnice, do zewnętrznej (niepolerowanej) powierzchni katody przyklejona była gumowa uszczelka, która pozwalała na równomierny docisk katody do arkusza papieru ściernego. Tym samym sposobem polerowano katodę papierami o granulacji 600 i 800.

W przypadku zastosowania pasty polerskiej o granulacji 600 czyli tzw. pasty miękkiej na bazie tlenków żelazowo-żelazawych w lepiszczu tłuszczowym, nano-szono ją na powierzchnie katody i polerowano ręcznie szmatkami bawełnianymi. W przypadku pasty miękkiej naniesiono i polerowano 12 warstw pasty. Dla pasty o granulacji 1200 na bazie mieszaniny fizycznej tlenku glinu w lepiszczu tłuszczowym ilość naniesionych warstw do polerowania wynosiła 14.

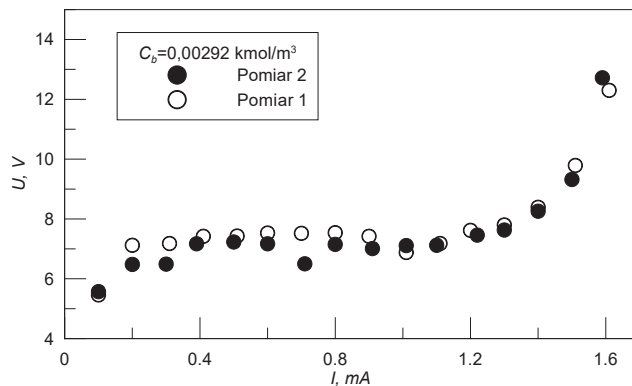
Niezbędne do obliczeń współczynników wymiany masy stężenia jonów żelazicyjankowych w elektrolicie wyznaczano stosując metodę miareczkowania jodometrycznego. Wyznaczanie prądów granicznych odbywało się w dwóch seriach pomiarowych dla każdego z otrzymanych stanów powierzchni katody. Miareczkowanie wykonywano przy każdej odbywanej serii pomiarowej.

2. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

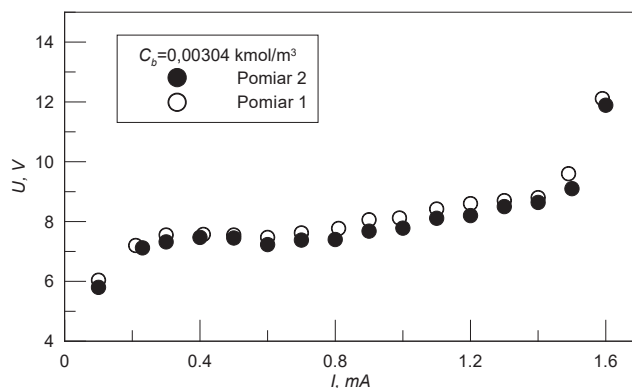
W efekcie przeprowadzonych badań uzyskano krzywe polaryzacyjne (woltamogramy) przy różnych jakościach powierzchni katody. Przykładowe woltamogramy zamieszczono na Rysunkach 2–4. Jak widać, uzyskano dobrą zgodność otrzymanych wartości prądów granicznych w dwóch seriach pomiarowych dla każdego przypadku stanu powierzchni katody. Na podstawie wyników pomiarów I_{lim} oraz C_b obliczono zgodnie ze wzorem (2) wartości współczynników wymiany masy. Wartości I_{lim} były wyznaczone jako średnie z dwóch serii pomiarowych. Wyniki badań zawierają Tabele 1 i 2.



Rysunek 2. Woltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 400
Figure 2. Voltammogram for cathode polished with 400-grade SiC paper



Rysunek 3. Woltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 600
Figure 3. Voltammogram for cathode polished with 600-grade SiC paper



Rysunek 4. Woltamogram dla katody polerowanej papierem o granulacji 800
Figure 4. Voltammogram for cathode polished with 800-grade SiC paper

Tabela 1. Wyniki badań dla katody polerowanej papierem ściernym
Table 1. Test results for cathode polished with SiC paper

Rodzaj użytego środka ściernego	Papier ścierny o granulacji 400	Papier ścierny o granulacji 600	Papier ścierny o granulacji 800
Prąd graniczny, I_{lim} , A	0,006965	0,007215	0,007890
Stężenie jonów roboczych, C_b , kmol/m ³	0,003012	0,00292	0,00304
Współczynnik wymiany masy, h_D , m/s	$3,4235 \times 10^{-6}$	$3,6581 \times 10^{-6}$	$3,8424 \times 10^{-6}$

Tabela 2. Wyniki badań dla katody polerowanej pastą polerską
 Table 2. Test results for cathode polished with abrasive compound

Rodzaj użytego środka ściernego	Pasta polerska o granulacji 600	Pasta polerska o granulacji 600
Prąd graniczny, I_{lim} , A	0,00595	0,0059
Stężenie jonów roboczych, C_p , kmol/m ³	0,00293	0,00288
Współczynnik wymiany masy, h_D , m/s	$3,0064 \times 10^{-6}$	$3,029 \times 10^{-6}$

Jak można zauważyć w Tabeli 1, zastosowanie papieru o zwiększonej granulacji wyraźnie przyczyniło się do zwiększenia wartości współczynnika wymiany masy. Podobne wyniki uzyskali inni badacze [9], gdzie badania były prowadzone przy jednakowym stężeniu jonów żelazicyjankowych, a wyniki badań przedstawiono w postaci prezentacji zwiększonych wartości prądów granicznych w zależności od stanu powierzchni katody.

Tabela druga zawiera wyniki dla katody, która następnie była polerowana pastą polerską. W tym przypadku stwierdzono zmniejszenie wartości współczynników h_D w stosunku do uzyskanych wcześniej. Nie można jednak wnioskować jednoznacznie o pogorszeniu stanu powierzchni katody. Współczynnik wymiany masy po polerowaniu pastą 1200 jest większy niż dla przypadku polerowania pastą 600. Jest więc zachowana tendencja wpływu zwiększenia granulacji materiału polerskiego na wielkość h_D . Ogólnie jednak występujące pogorszenie wyników może być związane z rodzajem zastosowanej pasty i jej wpływem chemicznym na stan powierzchni.

UWAGI KOŃCOWE

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań jakościowych wpływu stanu powierzchni katody na wielkości współczynników wymiany masy. Zastosowano technikę elektrolityczną – technikę prądów granicznych. Technika ta stanowi jedną z metod elektrochemicznych znajdujących zastosowanie w badaniach wymiany ciepła poprzez wykorzystanie analogii zjawisk wymiany ciepła i masy. Uzyskane wyniki świadczą o wyraźnym wpływie jakości powierzchni stosowanych elektrod na rezultaty badań wymiany masy. Przeprowadzone pomiary są częścią planowanych badań, które będą uwzględniały opis powierzchni katody poprzez pomiary jej chropowatości. W dalszej części badań przewiduje się również specjalne przygotowanie powierzchni katody poprzez poddanie jej procesom polerowania elektrochemicznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] I. Ufnalska, M.Z. Wiloch, M. Wesoły, P. Ćwik, M. Zabadaj, P. Ciosek, U.E. Wawrzyniak, W. Wróblewski, *Wiad. Chem.* 2015, **69**, 931.
- [2] B. Bieniasz, *Heat and Mass Transfer*, 2014, **50**, 1211.
- [3] J. Wilk, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2012, **1**, 18
- [4] J. Wilk, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2009, **33**, 267.
- [5] J. Wilk, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2012, **38**, 107.
- [6] O.N. Sara, Ö. Barlay Ergu, M.E. Arzutug, S.Yapıcı, *Int. Journal of Thermal Science*, 2009, **48**, 1894.
- [7] S. Grosicki, *Applied Mechanics and Materials*, 2016, **831**, 216.
- [8] A. Kiszka, *Elektrochemia II*, WNT, Warszawa 2001
- [9] D.A. Szánto, S. Cleghorn, C. Ponce-de-León, F.C. Walsh, *AIChE Journal*, 2008, **54**, 802.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 czerwca 2017

