
УДК 541.124.128:536.75

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
НА ПАРАМЕТРЫ МАССОПЕРЕНОСА
У ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЖИДКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА.
II. ФОРМА И ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ В ОБОЙМЕ**

© 2020 г. Ю. Г. Михалев^{а, *}, Н. Ю. Жаринова^а

^аФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^{*}e-mail: y.mihalev@bk.ru

Поступила в редакцию 17.03.2019 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 22.06.2019 г.

Представлены результаты исследований поведения систем жидкие металлические электроды—хлоридные расплавы в зависимости от формы, положения в кварцевой обойме и размера электродов. Определена интенсивность массопереноса при выделении и растворении свинца в режимах циркуляционных ячеек, когда поляризационные зависимости (ПЗ) имеют максимум плотности тока, и ламинарного течения, когда максимума нет. Показано, что при поляризации жидких металлических электродов условия массопереноса существенно зависят от геометрических условий, что проявляется в изменении формы ПЗ, величин плотности тока и коэффициента массопереноса (толщины диффузионного слоя) при заданном перенапряжении. Для электродов прямоугольного горизонтального сечения при уменьшении отношения ширины к длине от ≈ 1 до 0.13 наряду с циркуляционными ячейками, которые доминируют при одинаковых горизонтальных размерах, возникают струи, поднимающиеся местами от межфазной границы, а величина максимальной плотности тока и интенсивность массопереноса увеличиваются в 2.7 и 2.5 раза, соответственно. Для электродов с горизонтальным сечением в виде круга поляризационные зависимости и интенсивность массопереноса изменяются при погружении электродов в кварцевую обойму, причем характер изменения зависит от диаметра электрода. В режиме циркуляционных ячеек в случае электродов малого диаметра (до 5 мм) погружение на ≈ 3.5 мм приводит к росту максимальной плотности тока в ≈ 2 раза и скорости массопереноса в ≈ 1.8 раза. Существенно, что потенциал электрода, соответствующий максимуму плотности тока на ПЗ, при погружении смещается в отрицательную сторону примерно на 100 мВ. При погружении электродов большего диаметра (8.4–16 мм) в среднем на 5 мм максимум плотности тока на ПЗ становится более пологим. При этом плотность тока в максимуме ПЗ для электрода диаметром 8.4 мм практически не изменяется, а для электрода, диаметром 16 мм снижается в ≈ 1.3 раза. В режиме ламинарного течения плотность тока и соответственно скорость массопереноса также зависят от уровня электрода относительно края обоймы. Причем, в случае электрода диаметром 4 мм повышение уровня электрода примерно на 1.8 мм приводит к росту плотности тока при перенапряжении 120 мВ примерно в 2 раза, в то время как для электрода диаметром 8.4 мм повышение уровня электрода примерно на 2.6 мм приводит к снижению плотности тока при перенапряжении 55 мВ также примерно в 2 раза. Установлено, что у катодно поляризованных электродов относительно большего диаметра (до 83 мм) возникают циркуляционные ячейки, плотность тока на ПЗ имеет характерный максимум, а величина плотности тока в максимуме превышает плотность тока для твердого электрода примерно в 8 раз.

Ключевые слова: расплавленные соли, жидкие металлические электроды, диссипативные структуры, циркуляционные ячейки, ламинарный слой электролита, поляризационные зависимости, плотность тока, перенапряжение, форма электрода, диаметр электрода

DOI: 10.31857/S0235010620040088

ВВЕДЕНИЕ

В процессе электролиза электрохимические системы значительно отклоняются от состояния равновесия, следовательно, создаются условия для самоорганизации и образования в них нелинейных диссипативных структур [1].

При поляризации твердых электродов в разбавленных по электрохимически активным частицам электролитах в общем случае возникают структуры, обусловленные естественной конвекцией (ЕК). Вид структур определяется ориентацией “рабочей” поверхности электрода в пространстве и конструкцией электрохимической ячейки [2].

Скорость течения жидкости при ЕК по порядку величины равна 10^{-3} м/с [3], а масштаб движения соизмерим с масштабом электрода или электрохимической ячейки. Независимо от вида структур ЕК “обеспечивает” относительно малую скорость массопереноса с константой, имеющей порядок $10^{-6} - 10^{-5}$ м/с [4].

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах наряду с ЕК в общем случае развивается межфазная конвекция (МК), обусловленная неоднородностью межфазного натяжения (σ) на границе электрода с электролитом (эффект Марангони [5]). Течения, обусловленные эффектом Марангони, неоднократно наблюдались в процессах экстракции [6], при этом имело место существенное увеличение скорости массопереноса [7].

В электрохимических системах с жидкими металлическими электродами стационарный градиент σ возникает вследствие:

1) неравномерного распределения на межфазной границе (МГ) плотности тока (i), поверхностной концентрации электрохимически активных частиц (c_s), потенциала (E) из-за геометрических особенностей системы – и в этом случае имеет место макроэффект Марангони.

2) усиления флуктуаций этих же величин при потере системой устойчивости по отношению к возмущениям i , c_s , E и σ – и в этом случае имеет место микроэффект или нестабильность Марангони [8].

При электролизе смесей расплавленных солей, разбавленных по электрохимически активным частицам с жидкими металлическими электродами поведение систем и ход поляризационных зависимостей (ПЗ) определяются взаимодействием МК и ЕК и зависят от вида структур, возникающих в системе. В большинстве случаев межфазная конвекция доминирует над естественной, и тогда поведение системы определяют структуры, порождаемые межфазной конвекцией, а константы скорости массопереноса на порядок и более превышают таковые для условий “чистой” ЕК [8].

При катодной поляризации жидких электродов из тяжелых металлов, в разбавленных хлоридных расплавах, когда восстанавливаются ионы металла-электрода, классифицированы [8, 9] следующие виды диссипативных структур и соответствующие им режимы массопереноса:

1. Развитие и затухание циркуляционных ячеек. У межфазной границы электрода с электролитом (МГ) доминируют структуры в виде вихрей – циркуляционных ячеек (ЦЯ), обусловленные микроэффектом Марангони.

2. При анодной поляризации жидких электродов из тяжелых металлов при окислении металла-электрода имеет место режим ламинарного течения. Структура в этом случае существует в виде движущегося ламинарно вдоль МГ слоя электролита, устойчивость которого определяется взаимодействием макроэффекта Марангони и естественной конвекции.

Данная работа является продолжением исследований систем жидких металлических электрод-электролит в различных геометрических условиях.

В [10] показано, что условия массопереноса в режимах циркуляционных ячеек (при катодной поляризации) и ламинарного течения (при анодной поляризации) изменяются при изменении диаметра жидкого горизонтального свинцового электрода, поме-

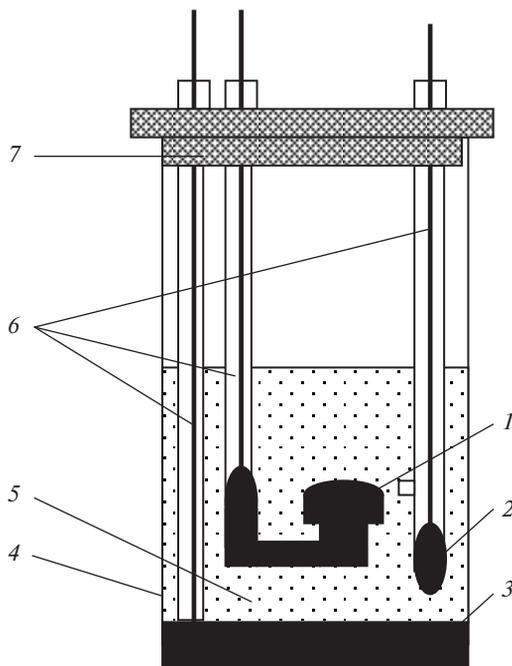


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для исследования электродов из тяжелых металлов: 1 – рабочий электрод в кварцевой обойме; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – кварцевый сосуд; 5 – электролит; 6 – токоподводы; 7 – пробка резиновая, закрытая снизу пластиной из фторопласта.

щенного в цилиндрическую кварцевую обойму, что отражается на плотности тока i , коэффициенте массопереноса K_s и толщине диффузионного слоя δ и на поляризационных зависимостях.

Целью данной работы является экспериментальное изучение и анализ влияния формы рабочего электрода и положения электродов разных размеров в кварцевой обойме на поведение систем жидкий металлический электрод-электролит, содержащий соль тяжелого металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов приведена в [8, 9, 11, 13]. Исследования с электродами малых размеров проводили в кварцевой электрохимической ячейке диаметром ≈ 70 мм, в которую вваривались оптические кварцевые стекла для наблюдения за системой в процессе электролиза. Схема ячейки представлена на рис. 1. В данной ячейке рабочий электрод помещался в кварцевой обойме над вспомогательным. Поведение систем при поляризации рабочих электродов относительно большого диаметра (65 или 83 мм), имеющих плоскую поверхность, в условиях, когда вспомогательный электрод расположен над рабочим и распределение тока по межфазной границе квазиравномерное, выполнено с использованием электролитической ячейки, схематично показанной на рис. 2.

В разных экспериментах изменялась форма обоймы, а также положение электрода в цилиндрической обойме. Рабочий электрод поляризовали катодно или анодно в по-

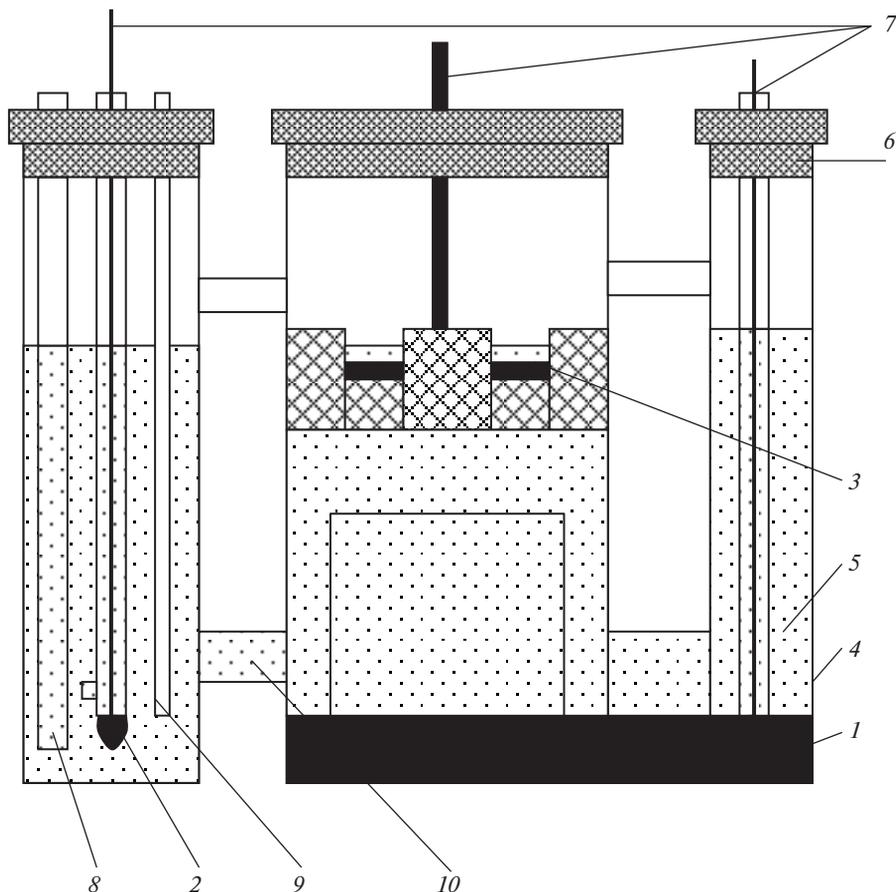


Рис. 2. Схема электролитической ячейки с электродами относительно большого диаметра: 1 – рабочий электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – кварцевый сосуд; 5 – электролит; 6 – пробка резиновая; 7 – токоподводы; 8 – трубка для перемешивания электролита газом; 9 – чехол для термопары, 10 – соединительный канал.

тенциостатических условиях электролиза с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 с компенсацией омической составляющей. Проводили также визуальные наблюдения и видеосъемку межфазной границы электрода с электролитом. Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа, температуру измеряли термопарой ХА, погруженной в кварцевом чехле (на рис. 1 не показан) в расплав.

Потенциал электрода задавали и измеряли относительно свинцового электрода сравнения $\text{Pb}|\text{NaCl}-\text{KCl} (1:1)-\text{PbCl}_2 (10 \text{ мас. \%})$. После замера силы тока при данном перенапряжении в стационарных условиях в экспериментах с электродами малых размеров, электролит перемешивался с целью выравнивания состава расплава по вертикали, продуванием его инертным газом через трубку, погруженную в расплав (на рис. 1 не показана). Такая операция была необходима, поскольку расплав, обогащенный солью тяжелого металла (здесь хлорида свинца), становится тяжелее остальной массы электролита и собирается у дна на вспомогательном электроде.

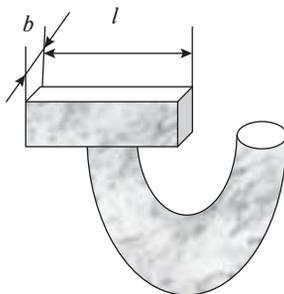


Рис. 3. Схема кварцевой обоймы прямоугольного сечения для жидких электродов.

В результате измерений получены ПЗ в стационарных условиях электролиза, используя которые были рассчитаны величины K_s и δ по уравнениям в предположении обратимости электрода:

$$K_s = \frac{i}{z \cdot F \cdot c_0 \left| 1 - \exp\left(\frac{\eta \cdot z \cdot F}{R \cdot T}\right) \right|}, \quad (1)$$

$$\delta = \frac{D}{K_s}, \quad (2)$$

где z — число электронов, принимающих участие в реакции на электроде, F — число Фарадея, c_0 — концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме электролита за пределами диффузионного слоя, η — перенапряжение, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, D — коэффициент диффузии потенциалопределяющих ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроды в обоймах в виде параллелепипеда

Схема типичной кварцевой обоймы в виде прямоугольного параллелепипеда, в которую помещался жидкий электрод, представлена на рис. 3.

Длина обоймы l (а значит и длина электрода) в разных экспериментах сохранялась постоянной, равной 15 мм, а ширина b изменялась от 15 до 2 мм, высота была произвольной (5–10 мм). Поверхность электрода выступала за пределы обоймы.

На рис. 4 показаны поляризационные зависимости для свинцовых электродов, полученные в расплаве NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %) в режиме циркуляционных ячеек при температуре 973 К. Как видно, при уменьшении ширины обоймы плотность тока при данном перенапряжении увеличивается.

Максимальное значение K_s , рассчитанное с использованием ПЗ, возрастает примерно в 2.5 раза при уменьшении ширины электрода от 15 до 2 мм, изменяясь линейно в зависимости от отношения длины электрода (l) к его ширине (b) (рис. 3):

$$K_s = 10^{-5} \cdot \left(10.3 \frac{l}{b} + 29.1 \right), \text{ м/с.} \quad (3)$$

Визуальные наблюдения показывают, что при поляризации цилиндрических электродов диаметром 15 мм и в форме параллелепипеда с горизонтальными размерами 15 × 11 мм на межфазной границе существуют циркуляционные ячейки во всей обычной для них области изменения перенапряжения [14]. При уменьшении ширины

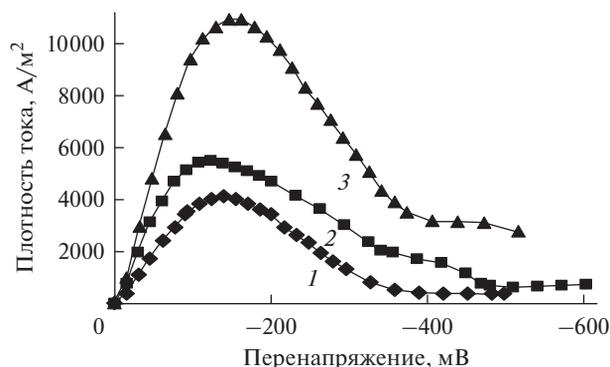


Рис. 4. Поляризационные зависимости в режиме циркуляционных ячеек при различном соотношении сторон электрода, мм: 1 – электрод сечением в виде круга диаметром 15 мм; 2, 3 – электроды сечением в виде прямоугольника 15 × 5 мм и 15 × 2 мм соответственно.

электрода (горизонтальные размеры 15 × 8 и 15 × 5 мм наряду с циркуляционными ячейками, которые доминируют при малых отклонениях от равновесия, существуют струи, поднимающиеся местами от межфазной границы и возникающие при перенапряжениях вблизи максимума тока. В этом случае циркуляционные ячейки перемещаются между струями, а не по всей поверхности, и интенсивность массопереноса определяется взаимодействием ячеек и струйного течения [14]. При уменьшении ширины электрода до 2 мм сразу при замыкании цепи на межфазной границе доминируют структуры в виде струй.

Возрастание интенсивности массопереноса при уменьшении ширины электрода обусловлено, по-видимому, двумя факторами:

1. Все большей доступностью центра электрода для “свежего” электролита. Это, например, проявляется в увеличении скорости массопереноса при уменьшении диаметра электрода, помещенного в цилиндрические обоймы [10].

2. Изменением типа структур на межфазной границе. В [14] показано, что при катодной поляризации электродов малых размеров с большой кривизной поверхности возникает струйный режим в результате “включения” механизма макроэффекта Марангони [10] с помощью естественной конвекции, если величина концентрационного коэффициента плотности относительно велика. Движение межфазной границы и прилегающих к ней слоев электролита, обусловленное макроэффектом и естественной конвекцией, направлено от периферии электрода к его центру, откуда поднимается струя электролита. При этом интенсивность переноса массы так же высока, как и при образовании циркуляционных ячеек.

По-видимому, по мере уменьшения ширины электрода на его длинных сторонах возникают условия для формирования струй, но на коротких по-прежнему существуют условия для формирования циркуляционных ячеек. Так как на электродах, помещенных в цилиндрические обоймы, ячейки представляют собой расходящиеся от центра торы [10], то в случае узких электродов можно предположить, и это показывают визуальные наблюдения, что торы разрываются и трансформируются в валы, перемещающиеся от центра к периферии вдоль длинных сторон. Так, по-видимому, происходит и на электродах размером 15 × 11 мм, когда ячейка отходит от центра на расстояние более 11 мм. В случае, когда у длинных сторон на периферии электрода возникают струи, тангенциальное течение электролита у межфазной границы от пе-

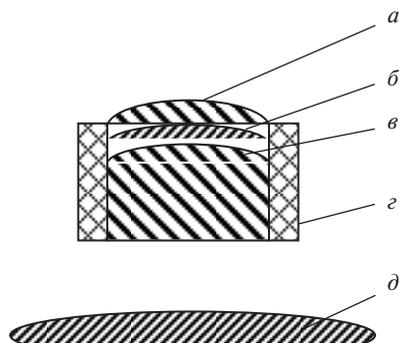


Рис. 5. Схема положения электрода в обойме: *а* — выше края; *б* — на уровне края; *в* — ниже края; *г* — кварцевая обойма; *д* — вспомогательный электрод.

риферии к центру параллельно коротким сторонам разрушает валы, в результате — устойчиво существует структура в виде струй.

Изменение положения мениска металла относительно края кварцевой цилиндрической обоймы

Когда поверхность рабочего электрода расположена выше края обоймы циркуляционные ячейки и ламинарный слой могут свободно перемещаться у межфазной границы, так как их движение не ограничено стенками обоймы. Ясно, что при погружении металла — электрода вглубь обоймы должен измениться характер течений как вызванных межфазной конвекцией, так и естественной конвекцией, что в свою очередь должно привести к изменению условий массопереноса и вида поляризационных зависимостей.

1. Влияние погружения электрода рассмотрим на примере систем:
2. NaCl—CsCl (эвт.)—PbCl₂ (0.34 мас. %)—Pb; при 973 К.
3. NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (1.2 мас. %)—Pb при 973 К.
4. NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (1 мас. %)—Pb при 973 К.

Рабочий свинцовый электрод был помещен в кварцевые цилиндрические обоймы диаметром 4.8 (система 1); 4 (система 2), 8.4 и 16 мм (система 3) и поляризован при различных положениях поверхности электрода относительно края обоймы (рис. 5).

1. Центр электрода (далее — просто электрод) расположен выше края обоймы;
2. На уровне края;
3. Ниже края обоймы.

На рис. 6—9 представлены поляризационные зависимости в режимах циркуляционных ячеек и ламинарного течения при различных положениях электродов в обоймах разных диаметров. Как видно, в положении 1 поведение систем не отличается от рассмотренного в [10] для всех диаметров, в частности, при уменьшении диаметра электрода плотность тока при данном перенапряжении и, следовательно, интенсивность массопереноса возрастают.

Погружение электрода в обойму влияет на форму ПЗ, величины плотностей тока и коэффициентов массопереноса, и степень влияния зависит от диаметра электрода, при уменьшении которого сильно увеличивается кривизна поверхности.

При катодной поляризации электродов диаметром 4.8 и 4 мм параметры массопереноса существенно изменяются только после перенапряжения $\eta_{кр}$, равного ≈ -90 мВ

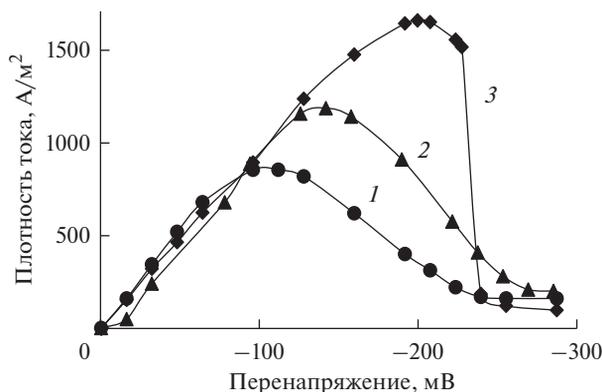


Рис. 6. Поляризационные зависимости в системе CsCl–NaCl (эвт.)–PbCl₂ (0.34 мас. %), диаметр электрода 4.8 мм. Температура 973 К. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края на 3.3 мм; 2 – на уровне края; 3 – ниже уровня края на 3.5 мм.

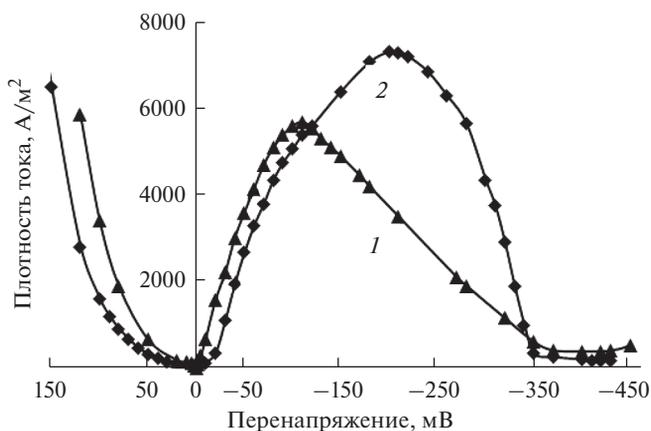


Рис. 7. Поляризационные зависимости. Система NaCl–KCl (1 : 1)–1.2 мас. % PbCl₂. Температура 973 К. Диаметр электрода 4 мм. Положение металла в обойме: 1 – выше уровня края на 1.8 мм; 2 – на уровне края.

и соответствующего примерно максимуму плотности тока (i_{\max}) на ПЗ в положении 1 (рис. 6 и 7).

До i_{\max} при данном перенапряжении плотность тока в положении 1 лишь немного больше, чем в положениях 2 и 3. После i_{\max} , когда плотность тока в положении 1 начинает уменьшаться, в положениях 2 и 3 она продолжает расти с перенапряжением и величина ее тем больше, чем сильнее погружен электрод. При этом потенциалы, соответствующие максимумам плотности тока в положениях 2 и 3, сдвигаются в отрицательную сторону и плотности тока в максимуме поляризационных зависимостей увеличиваются.

Для электрода диаметром 8.4, как и в предыдущем случае, до $\eta_{\text{кр}} \approx -100$ мВ, соответствующего максимуму i на поляризационной зависимости для положения 1, плотность тока в положении 1 лишь немного больше, чем в положениях 2 и 3, а затем при

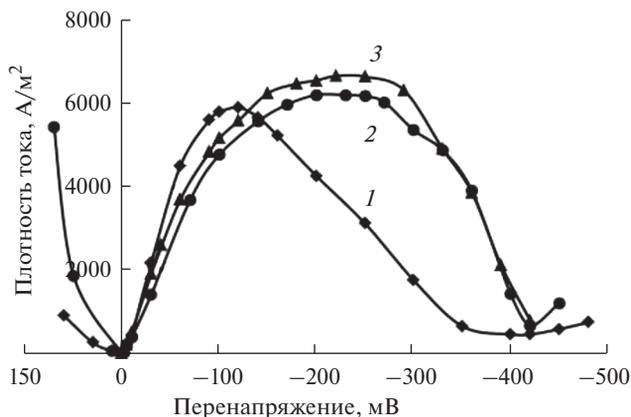


Рис. 8. Поляризационные зависимости в системе $\text{Pb-NaCl-KCl (1 : 1)-PbCl}_2$ (1.14 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 8.4 мм. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края на 2.6 мм, 2 – на уровне края, 3 – ниже уровня края на 4.3 мм.

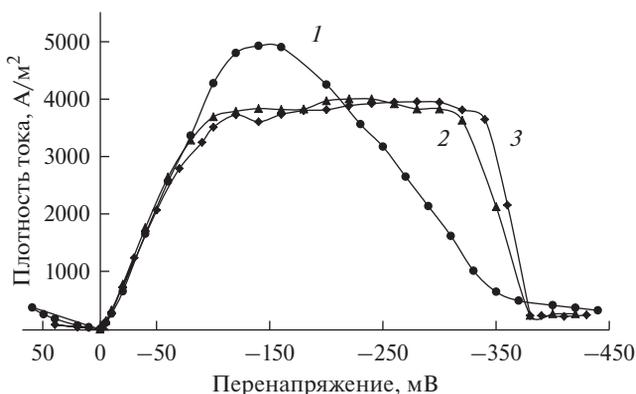


Рис. 9. Поляризационные зависимости в системе $\text{Pb-NaCl-KCl (1 : 1)-PbCl}_2$ (1 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 16 мм. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края 2.7 мм, 2 – на уровне края, 3 – ниже уровня края на 6.3 мм.

увеличении перенапряжения в положениях 2 и 3 плотности тока продолжают возрастать, достигая максимума (рис. 8). Однако величины плотностей тока в максимуме при погружении электрода мало отличаются от i_{max} для положения 1, и сам максимум несколько размывается – величина плотностей тока, равная максимальной, наблюдается в диапазоне потенциалов около 50 мВ.

Для электрода диаметром 16 мм до $\eta_{\text{кр}} \approx -80$ мВ, соответствующего максимуму i на ПЗ для положений 2 и 3 плотности тока примерно одинаковы во всех трех положениях (рис. 9), затем при увеличении перенапряжения в положении 1 плотность тока продолжает расти, достигая максимума, а затем уменьшается. В положениях 2 и 3 максимальная плотность тока на ПЗ меньше, чем i_{max} в положении 1, а величина $i = i_{\text{max}}$ наблюдается в диапазоне потенциалов ≈ 250 мВ, после чего следует резкий (а не плавный как в положении 1) спад плотности тока.

Таблица 1. Параметры массопереноса при катодной поляризации электродов в различных положениях в обойме

Положение 1			Положение 2		Положение 3	
$-\eta$, мВ	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м
Диаметр электрода 4.8 мм						
32	11	—	8	—	10	—
48	13	—	10	—	12	—
96	16	—	17	—	17	—
142	13	—	21	—	25	—
200	6	—	13	—	29	—
224	4	—	9	—	27	—
Диаметр электрода 8.4 мм						
30	34	0.09	22	0.14	30	0.10
60	47	0.07	34	0.09	38	0.08
100	50	0.06	41	0.08	45	0.07
150	44	0.07	46	0.07	51	0.06
200	34	0.09	49	0.06	52	0.06
300	14	0.22	42	0.07	48	0.06
Диаметр электрода 16 мм						
30	20	0.16	22	0.14	22	0.14
60	30	0.10	29	0.11	31	0.10
140	46	0.07	33	0.09	36	0.09
200	38	0.08	34	0.09	36	0.09
240	30	0.10	35	0.09	34	0.09
300	17	0.18	35	0.09	36	0.09

Вследствие уширения максимума плотности тока при погружении электродов в обойму, коэффициент массопереноса также не имеет отчетливо выраженного максимума на зависимостях K_s от перенапряжения и, таким образом, относительно высокая интенсивность массообмена наблюдается в широком диапазоне изменения потенциала (табл. 1).

Из рис. 6 и 7 также видно, что основное изменение плотности тока при катодной поляризации электродов диаметром 8.4 и 16 мм происходит при изменении положения электрода от 1 до 2, и дальнейшее погружение на плотности тока практически не сказывается.

Отметим, что типичные анодные ветви поляризационных зависимостей можно было получить только в положениях 1 и 2, в положении 3 стационарное состояние устанавливалось весьма долго, а плотность тока не превышала характерную для твердого электрода [16], и не зависела от перенапряжения.

В режиме ламинарного течения однозначной зависимости i и K_s от диаметра электрода при различных его положениях в обойме не выявлено. При погружении электрода диаметром 8.4 плотность тока сильно возрастает, в то время как при погружении электрода диаметром 16 мм — незначительно уменьшается.

Практически одинаковые значения плотности тока на части ПЗ в диапазоне от 0 до $\eta_{кр}$ во всех трех положениях при катодной поляризации электродов свидетельству-

ют о примерно одинаковых условиях массопереноса. По-видимому, до $\eta_{кр}$ на межфазной границе доминируют циркуляционные ячейки, на которые вследствие их малого размера ~ 0.1 мм [11] не влияют ни стенки обоймы, ни кривизна поверхности, зависящая от диаметра электрода.

Небольшое превышение параметров массопереноса в положении 1 может быть связано со свободным сходом ячеек с поверхности в объем электролита.

Изменение плотности тока и коэффициента массопереноса при погружении электродов в обоймы, когда $\eta < \eta_{кр}$, обусловлено, по-видимому, влиянием стенок обоймы на вид и поведение структур, возникающих в процессе электролиза, и, следовательно, на условия массообмена у межфазной границы, которые также зависят от кривизны поверхности.

При $\eta < \eta_{кр}$, когда циркуляционные ячейки затухают, у поверхности электродов диаметром 4 и 4.8 мм, имеющих большую кривизну, начинают доминировать структуры, обусловленные взаимодействием естественной конвекции и макроэффекта Марангони [14, 15].

Как следует из табл. 1 по мере погружения в обойму электрода диаметром 4.8 мм при $\eta < \eta_{кр}$ интенсивность массопереноса увеличивается.

Это может быть результатом все более неравномерного распределения тока по межфазной границе из-за экранирования в положениях 2 и 3 периферии электрода стенками обоймы, вследствие чего движущая сила макроэффекта Марангони [11] также больше, и происходит это потому, что поверхность электрода не плоская, а имеет большую кривизну. Таким образом, погружение электрода в обойму на глубину не более диаметра электрода приводит к усилению макроэффекта и увеличению интенсивности массопереноса, поскольку потоки, образующиеся у межфазной границы, могут выходить за пределы обоймы и осуществлять массообмен между приповерхностным слоем и остальным объемом электролита. При $\eta < \eta_{кр}$ в положении 1 у межфазной границы видны затухающие циркуляционные ячейки, в положениях 2 и 3 наблюдается струя, которая и обуславливает высокую интенсивность массообмена [14].

Для электрода диаметром 8.4 мм в положении 1 при концентрации электрохимически активных частиц ≈ 1 мас. % типичной структурой являются циркуляционные ячейки, которые сохраняются и при погружении электрода. Вследствие уменьшения кривизны поверхности, несмотря на то, что при погружении электрода движущая сила макроэффекта возрастает, его действие не столь велико, как в случае электрода диаметром 4.8 мм и поэтому глубина погружения не оказывает значительного влияния на массоперенос.

При поляризации электрода диаметром 16 мм, имеющего практически плоскую поверхность, за исключением области мениска вблизи стенок обоймы, действие макроэффекта при исследованных глубинах погружения, по-видимому, очень слабо сказывается, и поэтому поляризационные зависимости в положениях 2 и 3 не отличаются.

Интересным представляется уширение максимума плотности тока на поляризационных зависимостях при погружении электродов диаметром 8.4 и 16 мм. Так как в положениях 2 и 3 доминирующими структурами являются циркуляционные ячейки, то изменение формы поляризационных зависимостей может быть связано с взаимодействием ячеек со стенками обоймы. Циркуляционные ячейки, перемещающиеся по межфазной границе от центра к периферии, могут отражаться от стенки обоймы и взаимодействовать с набегающими циркуляционными ячейками, в результате чего может возникнуть структура в виде вращающихся на месте ячеек, напоминающая стоячую волну [11]. Естественно, что в этом случае условия массообмена несколько ухудшаются, так как в положении 1, когда ячейки беспрепятственно уходят в объем электролита, они создают небольшое разрежение у центра электрода, куда “подсасывается” “свежий” электролит, вследствие чего разность концентраций между поверхностью и

объемом в среднем уменьшается. При ограничении электрода стенками обоймы такого “подсоса” нет.

В [11] показано, что в хлоридных расплавах при поляризации свинцовых электродов выступающих за пределы обоймы и не ограниченных ее стенками, по мере смещения потенциала от равновесного значения в отрицательную сторону число ячеек, на поверхности электрода, сначала непрерывно увеличивается и скорость их перемещения (вращения) растет с последующим уменьшением числа ячеек (затухание) и скорости движения. Это обуславливает сначала увеличение скорости массопереноса, и затем ее снижение и, как следствие, отчетливо выраженный максимум плотности тока на поляризационных зависимостях. Когда электрод ограничен стенками обоймы, число циркуляционных ячеек растет, по-видимому, только до такого значения потенциала, пока ячейки не заполнят всю поверхность с образованием стоячих волн. После этого рост их числа становится невозможным.

Но скорость вращения ячеек может возрастать и при дальнейшем смещении потенциала электрода в отрицательную сторону, пока будет увеличиваться локальная разность межфазных натяжений $\Delta\sigma = |d\sigma/dE|\Delta E$, в пределах циркуляционной ячейки [16], где $|d\sigma/dE|$ – изменение межфазного натяжения с потенциалом, ΔE – разность потенциалов в пределах циркуляционной ячейки, которая увеличивается при увеличении абсолютного значения перенапряжения.

В хлоридных расплавах потенциал свинцового электрода без тока соответствует восходящей ветви электрокапиллярной кривой [17], поэтому $|d\sigma/dE|$ уменьшается при смещении потенциала от равновесного значения в отрицательную сторону.

Совокупность таких факторов, как стенки обоймы и кривизна поверхности, влияют и на условия массопереноса в режиме ламинарного течения, когда приэлектродный слой электролита обогащается хлоридом свинца и становится тяжелее электролита в объеме.

При поляризации электродов, находящихся в положении 1 при данном расположении рабочего и вспомогательного электродов, первичное распределение тока таково, что большая его часть протекает в основном через периферию электрода и поэтому движение межфазной границы, обусловленное макроэффектом Марангони, направлено противоположно естественной конвекции. Естественная конвекция от центра электрода подносит к его периферии расплав, обедненный потенциалопределяющими ионами, и тем самым уменьшает разность потенциалов между периферией и центром и ослабляет межфазную конвекцию.

В положении 2 из-за экранирования периферии электрода стенками обоймы вследствие кривизны поверхности, первичное распределение тока таково, что большая его часть протекает в основном через центральную часть электрода и поэтому движение межфазной границы, обусловленное макроэффектом Марангони, совпадает с естественной конвекцией.

В случае электрода диаметром 4 мм, имеющим большую кривизну поверхности, происходит, по-видимому, затекание электролита, обогащенного $PbCl_2$, в область мениска около стенок обоймы и его задержка, в результате чего обмен между приэлектродным слоем и объемом расплава затруднен, поэтому разность потенциалов между центром электрода и периферией уменьшается, что и приводит к снижению плотности тока (рис. 5).

В случае электрода диаметром 8.4 мм, имеющим относительно меньшую кривизну поверхности, влияние области мениска, по-видимому, меньше и совпадение движения, обусловленного макроэффектом Марангони, и естественной конвекции, вызывает увеличение разности потенциалов между периферией и центром, что приводит к усилению межфазной конвекции, и как следствие, к росту плотности тока на ПЗ.

Для электрода диаметром 16 мм, имеющего практически плоскую поверхность, увеличения движущей силы макроэффекта Марангони, по-видимому, не происходит, а

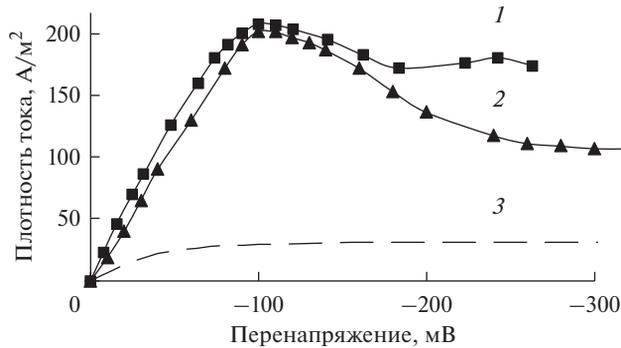


Рис. 10. Поляризационные зависимости в системе Pb–(0.27 мас. %) PbCl₂–(NaCl–KCl (1 : 1)), диаметр электрода 83 мм, температура, К: 1 – 1063, 2 – 973, 3 – зависимость, рассчитанная для твердого электрода при температуре 973 К.

влияние стенок обоймы, как и при поляризации электрода диаметром 4 мм, проявляется лишь в замедлении движения ламинарного слоя из-за задержки электролита в области мениска, вследствие чего и снижаются скорость массопереноса и плотность тока.

*Поляризация электродов большого диаметра
при квазиравномерном распределении тока по межфазной границе*

До сих пор анализировалось поведение систем, в которых конфигурация электродов обеспечивала заведомо неоднородное распределение тока по поверхности электрода, даже если рабочий электрод был погружен в обойму.

В практике электролиза рабочий электрод обычно ограничен стенками шахты электролизера и имеет большие горизонтальные размеры. Вспомогательный электрод, как правило, расположен над рабочим и имеет размер соизмеримый с размером рабочего электрода, что должно в идеале обеспечивать однородное распределение тока по межфазной границе.

На рис. 10 представлены поляризационные зависимости, полученные в системе Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (0.27 мас. %) (диаметр электрода 83 мм) и рассчитанные в предположении, что электрод является твердым, с использованием уравнения (1) и модели естественной конвекции [18], по выражению:

$$i = K \cdot z \cdot F \cdot c_0^{n+1} \left| 1 - \exp\left(\frac{\eta \cdot z \cdot F}{R \cdot T}\right) \right| \cdot \left(\frac{g \cdot \alpha}{\nu}\right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n}, \quad (4)$$

где K и n постоянные, равные для катодного процесса 0.2 и 0.33 соответственно, g – ускорение свободного падения, $\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$ – концентрационный коэффициент плотности, ρ – плотность электролита, ν – коэффициент кинематической вязкости электролита, l – характерный размер – радиус электрода.

Как видно, экспериментальные плотности тока существенно превышают рассчитанные, а экспериментальные зависимости имеют характерный максимум плотности тока. Эти факты, а также визуальные наблюдения, согласно которым в стационарном состоянии у межфазной границы существует интенсивное движение электролита, свидетельствуют о развитии, а затем о затухании межфазной конвекции. Достоверно вид движения у межфазной границы выявить не удалось, однако поскольку конструкция ячейки обеспечивает квазиравномерное распределение тока по рабочему электро-

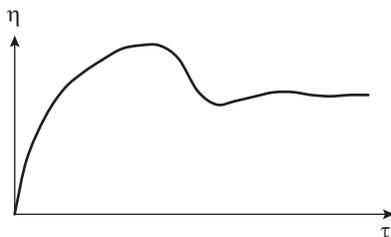


Рис. 11. Типичная кривая включения при возникновении циркуляционных ячеек.

ду, можно полагать, что макроэффект Марангони проявляется слабо и межфазная конвекция существует в виде циркуляционных ячеек, по крайней мере, в диапазоне перенапряжений η от 0 до -180 (рис. 10, кривая 1) или -280 мВ (рис. 10, кривая 2), т.е. в этой области потенциалов имеет место режим циркуляционных ячеек, которые и определяют условия массопереноса.

Существование режима циркуляционных ячеек подтверждают кривые включения в гальваностатических условиях (зависимости перенапряжения от времени τ), подобные приведенной на рис. 11, которые не отличаются от полученных на электродах малых размеров и имеют характерный экстремум перенапряжения, свидетельствующий о возникновении ячеек [10].

О развитии режима циркуляционных ячеек свидетельствуют также величины коэффициентов массопереноса и толщины диффузионного слоя, рассчитанные с использованием поляризационных зависимостей, полученных в разных системах, приведенные в табл. 2 вместе с коэффициентами массопереноса $K_s^{\text{ЕК}}$, рассчитанными с использованием модели естественной конвекции [18] по уравнению:

$$K_s^{\text{ЕК}} = K \cdot \left(\frac{g \cdot \alpha \cdot c_0}{\nu} \right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n}. \quad (5)$$

По достижении величин перенапряжений -180 или -280 мВ плотность тока на поляризационных зависимостях при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону более не уменьшается, оставаясь примерно постоянной и в то же время значительно большей, чем в случае твердого электрода.

По-видимому, при перенапряжениях ≈ -180 или ≈ -280 мВ происходит исчезновение циркуляционных ячеек, как это наблюдается при поляризации электродов малого диаметра [11], а высокая скорость массопереноса и относительно большая плотность тока обусловлены вторичным макроэффектом Марангони [14], который спровоцирован естественной конвекцией.

Известно [19], что при поляризации горизонтальных электродов, обращенных рабочей поверхностью вверх, когда плотность электролита у поверхности электрода становится меньше, чем в объеме, естественная конвекция проявляется в виде чередующихся восходящих и нисходящих потоков электролита. Восходящий поток уносит от поверхности электрода электролит, обедненный потенциалопределяющими ионами (Pb^{2+}), нисходящий поток подносит к поверхности электролит, обогащенный потенциалопределяющими ионами. В результате, между соседними областями поверхности возникает разность межфазных натяжений и как следствие – вторичный макроэффект Марангони.

Таблица 2. Параметры массопереноса при катодной поляризации свинцового электрода в различных расплавах

$-\eta$, мВ	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$K_s^{EK} \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м
Диаметр электрода 65 мм			
Система Pb–NaCl–PbCl ₂ (0.75 мас. %), температура 1093 К			
5	13	1.2	0.48
10	20	1.5	0.31
20	30	1.8	0.21
30	38	2.1	0.16
Система Pb–KCl–PbCl ₂ (0.84 мас. %), температура 1070 К			
5	11	1.3	0.56
10	16	1.6	0.36
20	23	1.8	0.25
30	28	2.1	0.21
Система Pb–KCl–NaCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.88 мас. %), температура 973 К			
10	5	0.9	0.64
20	19	1.0	0.16
30	32	1.1	0.10
Диаметр электрода 83 мм			
Система Pb–KCl–NaCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.27 мас. %), температура 973 К			
10	3.0	0.63	1.02
20	3.6	0.77	0.87
30	4.3	0.85	0.72
100	7.6	1.03	0.41
280	3.7	1.06	0.84

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При поляризации жидких металлических электродов условия массопереноса существенно зависят от геометрических условий, которые сильно изменяют распределение тока по поверхности электрода, что проявляется в изменении формы поляризационных зависимостей и величинах плотности тока и коэффициента массопереноса.

При поляризации электродов относительно большого размера развивается режим циркуляционных ячеек и поведение системы подобно характерному для систем с электродами малого диаметра.

Результаты показывают, что при исследовании систем с жидкими металлическими электродами необходимо учитывать геометрические факторы, которые могут иметь решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М. Мир. 1979.
2. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А., Поляков П.В. Массоперенос в магнитном поле у горизонтально ориентированных электродов // Электрохимия. 1985. **21**. № 4. С. 519–523.
3. Awakura Y., Takenaka Y., Kondo, Y. Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes // Electrochim Acta. 1976. **21**. P. 789–797.

4. Поляков П.В., Исаева Л.А. Массообмен на электродах различной ориентации в расплавленных солях // Электрохимия. 1976. 12. № 10. Деп. ВИНТИ. № 1547-76 Деп.
5. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // Nature. 1960. 187. № 16. P. 18–20.
6. Савитовский Г. Межфазные явления. Последние достижения в области жидкостной экстракции. М. Химия. 1974.
7. Островский М.В., Калугина С.К., Абрамзон А.А. Влияние принудительной и естественной конвекции на скорость массопереноса в системе жидкость–жидкость // ТОХТ. 1973. 7. № 3. С. 344–349.
8. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Исаева Л.А., Диссипативные структуры в системе жидкий металлический электрод–солевой расплав // Термодинамика необратимых процессов, ред. Лопушанская А.И. М. Наука. 1987. С. 138–145.
9. Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Блинов В.А., Бузунов В.Ю., Исаева Л.А. Процессы самоорганизации и массоперенос при поляризации жидкого алюминиевого электрода в хлоридном расплаве // Расплавы. 1987. 1. № 6. С. 74–80.
10. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А., Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. 1. Размеры электрода // Расплавы. 2014. № 1. С. 54–61.
11. Михалев Ю.Г., Динамика структур при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях // Расплавы. 2006. № 4. С. 87–96.
12. Михалев Ю. Г., Блинов В.А., Поляков П.В. Влияние состава электролита на поведение систем жидкий металлический электрод–солевой расплав при электролизе // Перспективные технологии и техника для горно-металлургического комплекса: Сб. науч. статей. КГАЦМиЗ, Красноярск. 1999. Ч. 2. С. 119–127.
13. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г. и др., Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях // Электрохимия. 1982. 18. № 12. С. 1697–1699.
14. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Структура в виде струи, поднимающейся от межфазной границы электрода с электролитом // Расплавы. 2014. № 3. С. 25–31.
15. Михалев Ю.Г. Поляризация и массоперенос при электролизе расплавленных солей с жидкими металлическими электродами // Расплавы. 2014. № 2. С. 17–26 .
16. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Герасимов С.П. Массоперенос у жидких металлических электродов при электролизе расплавленных солей в магнитном поле (сильно разбавленные расплавы) // Расплавы. 1994. № 2. С. 20–26.
17. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург. Наука. 1993.
18. Исаева Л.А. Массообмен при свободной конвекции в электрохимии расплавленных солей и диффузионный слой: Автореф. дис. канд. хим. наук. Свердловск 1975.
19. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. 18. № 12. P. 1397–1407.

**EFFECT OF GEOMETRICAL CONDITIONS
ON THE MASS TRANSFER PARAMETERS
NEAR A POLARIZED LIQUID METALLIC ELECTRODE:
II. FORM AND POSITION OF ELECTRODES IN HOLDER**

Yu. G. Mikhalev¹, N. Yu. Zharinova¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

The results of studies of the behavior of liquid metal electrodes–chloride melts depending on the shape, position in the quartz holder and the size of the electrodes are presented. The intensity of mass transfer during the release and dissolution of lead in the modes of circulation cells, when the polarization dependences (PD) have a maximum current density, and laminar flow, when there is no maximum, is determined. It is shown that during the polarization of liquid metal electrodes, the conditions of mass transfer significantly depend on the geometric conditions, which manifests itself in a change in the shape of the polarization dependences (PD) and the values of current density and mass transfer coefficient (diffusion layer thickness) for a given overvoltage. For electrodes of rectangular horizontal cross section, with a decrease in the ratio of width to length from 1 to 0.13, together with circulation cells that dominate at the same horizontal dimensions, jets arise, rising in places from the interface, and the magnitude of the maximum current density and the intensity of mass trans-

fer increase 2.7 and 2.5 times, respectively. For electrodes with a horizontal cross section in the form of a circle, the polarization dependences and the mass transfer intensity change when the electrodes are immersed in a quartz holder, and the pattern of the change depends on the diameter of the electrode. In the mode of circulation cells, in the case of electrodes of small diameter (up to 5 mm), immersion by ≈ 3.5 mm leads to an increase in the maximum current density by ≈ 2 times and the mass transfer rate by ≈ 1.8 times. It is significant that the electrode potential corresponding to the maximum of the current density at the PD, when immersed, shifts to the negative side by about 100 mV. When immersing electrodes of larger diameter (8.4–16 mm) by an average of 5 mm, the maximum current density at the PD becomes flatter. In this case, the current density at the maximum PD for an electrode with a diameter of 8.4 mm is practically unchanged, and for an electrode with a diameter of 16 mm it decreases by ≈ 1.3 times. In the laminar flow regime, the current density and, accordingly, the mass transfer velocity also depend on the level of the electrode relative to the edge of the quartz holder. Moreover, in the case of an electrode with a diameter of 4 mm, an increase in the electrode level by approximately 1.8 mm leads to an increase in the current density by an overvoltage of 120 mV by a factor of about 2, while for an electrode with a diameter of 8.4 mm, an increase in the electrode level by about 2.6 mm leads to a decrease in current density at an overvoltage of 55 mV also about 2 times. It has been established that for cathodically polarized electrodes of relatively large diameter (up to 83 mm) circulating cells appear, the current density on the PD has a characteristic maximum, and the current density at the maximum exceeds the current density for a solid electrode by about 8 times.

Keywords: molten salts, liquid metal electrodes, dissipative structures, circulation cells, laminar electrolyte layer, polarization dependencies, current density, overvoltage, shape of electrode, diameter of electrode

REFERENCES

1. Nikolis G., Prigogine I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in non-equilibrium systems]. M. Mir. 1979. (in Russian).
2. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A., Polyakov P.V. Massoperenos v magnetnom pole u gorizontal'no orientirovannykh elektrodov [Mass transfer in a magnetic field at horizontally oriented electrodes] // Elektrokhiimiya. 1985. 21. № 4. P. 519–523. (in Russian).
3. Awakura Y., Takenaka Y., Kondo Y. Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes // Electrochim Acta. 1976. 21. P. 789–797.
4. Polyakov P.V., Isaeva L.A. Massobmen na elektrodakh razlichnoy orientatsii v rasplavlennykh solyakh [Mass transfer on electrodes of various orientations in molten salts] // Elektrokhiimiya. 1976. 12. № 10. Dep. VINITI, № 1547-76 Dep. (in Russian).
5. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // Nature. 1960. 187. № 16. P. 18–20.
6. Savistovsky G. Mezhfaznyye yavleniya. Posledniye dostizheniya v oblasti zhidkostnoy ekstraktsii [Interphase phenomena. Recent advances in liquid extraction]. M. Chimija, 1974. P. 204–254. (in Russian).
7. Ostrovsky M.V., Kalugina S.K., Abramzon A.A. Vliyaniye prinuditel'noy i yestestvennoy konveksii na skorost' massoperenosa v sisteme zhidkost'–zhidkost' [The effect of forced and natural convection on the rate of mass transfer in a liquid-liquid system] // TOHT. 1973. 7. № 3. P. 344–349. (in Russian).
8. Mikhalev Yu. G., Polyakov P.V., Isaeva L.A. Dissipativnyye struktury v sisteme zhidkiy metallicheskiy elektrod–solevoy rasplav [Dissipative structures in the liquid metallic electrode–salt melt system] // Thermodynamics of Irreversible Processes. M. Nauka Publ. 1987. P. 138–145. (in Russian).
9. Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Buzunov V.Yu., Isaeva L.A. Protsessy samoorganizatsii i massoperenosa pri polarizatsii zhidkogo alyuminiyevogo elektroda v khloridnom rasplave [Self-organization processes and mass transfer during the polarization of a liquid aluminum electrode in a chloride melt] // Rasplavy. 1987. 1. № 6. P. 74–80. (in Russian).
10. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Vliyaniye geometricheskikh usloviy na parametry massoperenosa u polarizovannogo zhidkogo metallicheskogo elektroda. 1. Razmery elektroda [Influence of geometrical conditions on the parameters of mass transfer at a polarized liquid metal electrode. 1. The dimensions of the electrode] // Rasplavy. 2014. № 1. P. 54–61. (in Russian).
11. Mikhalev Yu.G. Dinamika struktur pri polarizatsii zhidkikh metallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Dynamics of structures during the polarization of liquid metallic electrodes in molten salts] // Rasplavy. 2006. № 4. P. 87–96. (in Russian).

12. Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Polyakov P.V. Vliyaniye sostava elektrolita na povedeniye sistem zhidkiy metallicheskiy elektrod—solevoy rasplav pri elektrolize [Effect of the electrolyte composition on the behavior of liquid metallic electrode—salt melt systems during electrolysis] // Promising Technologies and Equipment for a Mining and Smelting Plant. Krasnoyarsk, KGATsMiZ. 1999. 2. P. 119–127. (in Russian).
13. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G. et al. Diffuzionnyy sloy u zhidkogo i tverdogo metallicheskiy elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Diffusion layer near liquid and solid metallic electrodes in molten salts] // Elektrokhiimiya. 1982. 18. № 12. P. 1697–1699. (in Russian).
14. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Struktura v vide strui, podnimayushcheyya ot mezhfaznoy granitsy elektroda s elektrolitom [Structure in the form of a jet rising from the phase boundary of an electrode with electrolyte] // Rasplavy. 2014. № 3. P. 25–31. (in Russian).
15. Mikhalev Yu.G. Polyarizatsiya i massoperenos pri elektrolize rasplavlennykh soley s zhidkimi metallicheskiimi elektrodami [Polarization and mass transfer during the electrolysis of molten salts with liquid metal electrodes] // Rasplavy. 2014. № 2. P. 17–26. (in Russian).
16. Mikhalev Yu.G., Polyakov P.V., Gerasimov S.P. Massoperenos u zhidkiy metallicheskiy elektrodov pri elektrolize rasplavlennykh soley v magnitnom pole (sil'no razbavlenyye rasplavy) [Mass transfer in liquid metal electrodes during electrolysis of molten salts in a magnetic field (strongly diluted melts)] // Rasplavy. 1994. № 2. P. 20–26. (in Russian).
17. Stepanov V.P. Mezhfaznyye yavleniya v ionnykh solevykh rasplavakh [Interfacial Phenomena in Ionic Salt Melts]. Yekaterinburg. Nauka Publ. 1993. (in Russian).
18. Isaeva L.A. Massoobmen pri svobodnoy konveksii v elektrokhiimii rasplavlennykh soley i diffuzionnyy sloy [Mass transfer during free convection in the electrochemistry of molten salts and a diffusion layer] // Extended Abstract of Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Sverdlovsk Institute of Electrochemistry UNTs AN SSSR. 1975. (in Russian).
19. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. 18. № 12. P. 1397–1407.