

ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Н.П. Горленко, Г.М. Мокроусов

Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: lls@tgasa.tomsk.su

Рассмотрены процессы выделения металла и развитие конвективных потоков жидкости в условиях воздействия скрещенных постоянных электрического и магнитного полей на примере электролиза сернокислой меди различной концентрации. Показаны зависимости процессов массопереноса и массообмена в кольцевой осесимметричной ячейке от величины магнитной индукции и плотности тока

Известно, что воздействие магнитного поля на гетерогенные водно-солевые системы приводит к интенсификации процессов массопереноса и массообмена [1]. Механизм этих явлений изучен недостаточно. Одним из возможных и информативных способов изучения процессов, протекающих в условиях внешних воздействий, является использование в качестве модельных электрохимических систем. Однако, принято считать, что гальваномагнитные эффекты значимо проявляются в тех материалах, в которых носителями заряда являются электроны. В жидкости, в силу малой подвижности ионов в растворах и необходимости соблюдения условия электронейтральности, процессы развития направленного переноса частиц несущественны. С другой стороны, движение электропроводящей жидкости в присутствии магнитного поля достаточно хорошо изучено и описано с позиций законов гидродинамики [2, 3]. При этом, как правило, не учитывается взаимодействие с магнитным полем движущейся в жидкости заряженной частицы. Практически не рассматривается возможность развития направленного потока вещества на фоне хаотического движения молекул. Наиболее полно теоретические и экспериментальные исследования в этом направлении отражены в работах [4–9].

Целью настоящей работы является исследование развития направленных потоков жидкости в условиях скрещенных электрического и магнитного полей и выявление закономерностей интенсификации гетерогенных процессов методом магнитоэлектролиза.

Выбор электрохимической системы в качестве модельной обусловлен тем, что перенос массы – это одновременно и перенос электрических зарядов. Отсюда следует, что поток вещества и ток здесь являются одной и той же переменной; скорость массообмена может определяться по силе электрического тока, что существенно облегчает исследование кинетики массообмена в условиях внешних воздействий.

В работе исследовано воздействие скрещенных постоянного электрического и магнитного полей на сернокислые растворы меди. При использовании электрохимической ячейки прямоугольной формы рассмотрено (по выделению меди на "меченых" секциях электрода) распределение ионов меди по высоте электролита вблизи электрода и влияние маг-

нитного поля на выход металла. Выделение меди проводили в гальваностатическом режиме при силе тока $3 \cdot 10^{-2}$ А в течение $1,8 \cdot 10^3$ с на 12-ти секционном платиновом катоде. Секциями ("метками") служили окна размером $2 \cdot 10^{-5}$ м², которые формировались в слое защитного покрытия фотолитографическим способом. Магнитное поле с индукцией B накладывалось таким образом, чтобы сила Лоренца, действующая на заряженные частицы в растворе, была направлена перпендикулярно направлению движения частиц под действием электрического поля.

Так как изучение конвективных потоков в ячейке прямоугольной формы требует специальных приемов визуализации, то данные исследования были проведены также в ячейке цилиндрической формы, представляющей собой внутренний платиновый электрод, диаметром $1 \cdot 10^{-2}$ м и внешний угольный электрод диаметром $4 \cdot 10^{-2}$ м.

В табл. 1 приведены данные эксперимента по распределению меди на секциях катода в прямоугольной ячейке на примере 0,02 М раствора сульфата меди.

Из экспериментальных результатов по распределению меди на секциях электрода можно сделать заключение, что воздействие магнитного поля не

Таблица 1. Распределение меди на секциях платинового катода при электролизе сернокислого 0,02 М раствора сульфата меди без и при воздействии магнитного поля

Номер секции катода	Количество осажденной меди, 10^{-3} г	
	$B = 0$ Тл	$B = 0,2$ Тл
1	$0,86 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,02$
2	$0,87 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
3	$0,85 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
4	$0,83 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,03$
5	$0,86 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
6	$0,84 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,03$
7	$0,84 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,02$
8	$0,88 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
9	$0,85 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,02$
10	$0,84 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$
11	$0,85 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$
12	$0,85 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,03$

Таблица 2. Общее количество осажденной меди из растворов различной концентрации в обычных условиях и при воздействии магнитного поля

Концентрация электролита, М	Общее количество осажденной меди, 10^{-3} г	
	$B = 0$ Тл	$B = 0,2$ Тл
0,02	$8,5 \pm 0,03$	$9,4 \pm 0,02$
0,05	$10,5 \pm 0,02$	$11,7 \pm 0,02$
1,0	$14,5 \pm 0,03$	$15,9 \pm 0,03$

вызывает заметного перераспределения ионов металла в растворе по его высоте h , а количество осажденной меди возрастает в среднем на 10 % для каждой из исследуемых концентраций раствора (табл. 2).

Полученный результат можно объяснить уменьшением перенапряжения электроосаждения металла, например, за счет возникновения конвективных потоков которые экспериментально удобно наблюдать в кольцевой осесимметричной ячейке визуальным способом.

Под действием силы электрического поля $E = zeE$ ионы массой m двигаются с ускорением $a_E \sim zeE/m$. Их среднюю скорость в направлении электрического поля за время τ_0 можно принять равной:

$$U_E = a_E \tau_0 = zeE \tau_0 / m = \mu E = zF \mu E, \quad (1)$$

где ze – заряд частицы, E – напряженность электрического поля, μ – подвижность иона, F – число Фарадея.

Среднестатистическую плотность ионов в растворе можно считать неизменной, так как $U_E \gg U_B$ (U_B – скорость движения иона под действием силы Лоренца). Тогда ток, протекающий через сечение площадью S , может быть выражен:

$$J = ze \mu ES = \sigma ES, \quad (2)$$

где σ – проводимость раствора.

Напряженность электрического поля $E(r)$ в зависимости от внутреннего и внешнего радиусов ячейки и прикладываемой к ней разности потенциалов $\Phi_0 = \Phi_n - \Phi_{вн}$ выразится как:

$$E(r) = \Phi_0 / r \ln(r_n / r_{вн}), \quad (3)$$

где r – радиус ячейки, $r_n, r_{вн}$ – радиусы наружного и внутреннего электрода соответственно.

Тогда величина полного тока (I), протекающего через некоторое сечение площадью $S = 2\pi rh$ и сопротивления ячейки (R) с учетом (2, 3):

$$I = \frac{2\pi h \sigma \Phi_0}{\ln r_n / r_{вн}}, \quad R = \frac{\Phi_0}{J} = \frac{\ln r_n / r_{вн}}{2\pi h \sigma}. \quad (4)$$

Из уравнений (4) следует, что сопротивление ячейки и протекающий через нее ток не зависят от ее радиуса, в то время как напряженность электрического тока является зависимой величиной. Электрическое поле увеличивается при приближении к внутреннему электроду. Соответственно образом изменяется и концентрационный профиль электролита, если в растворе отсутствует перемешивание. При перемешивании градиент концентрации име-

ет место только в граничных областях. Величина силы Лоренца ($F_n = zeBU$) пропорциональна E , поэтому при $E \perp U$ с учетом (3), она также будет увеличиваться при приближении к внутреннему электроду.

$$F_n = \frac{ze\Phi_0}{r \ln r_n / r_{вн}} + zeBU, \quad (5)$$

где B – значение магнитной индукции, U – скорость движения ионов.

Развивающееся в граничной области под действием электрического поля ускорение заряженных частиц и их взаимодействие с магнитным полем приводит к тому, что средняя скорость гидратированных ионов становится больше скорости перемещения жидкости. Если средняя скорость различна, то при обмене ионами в параллельных слоях будет происходить перенос определенного количества движения, поэтому медленные слои жидкости ускоряются. Это приводит к общему движению раствора в кольцевой ячейке в направлении действия силы Лоренца, которое через определенное время приобретает стационарную скорость. На рис. 1, 2 приведены зависимости скорости вращения жидкости в цилиндрической ячейке от магнитной индукции и величины плотности тока на примере 0,1 М раствора сернокислой меди.

Скорость стационарного течения жидкости в центре канала с определенным уровнем приближения может быть рассчитана по уравнению [5]:

$$U = \frac{IBr}{16\pi h \eta} \cdot \frac{r^4 - 2r^2 \ln^2 r + 1}{r^2(r+1)}, \quad (6)$$

где η – кинематическая вязкость раствора.

В соответствии с уравнением (6), скорость движения электролита обратно пропорциональна его вязкости. Последняя возрастает с увеличением концентрации и оказывает существенное влияние на развитие конвективного движения раствора. Экспериментальные данные показывают, что при увеличении концентрации соли меди на порядок, скорость течения изменяется на 8...10 %. В то же время для близких значений вязкости электролита, концентраций, зарядов ионов значения скоростей одинаковы в пределах ошибки измерений.

Зависимость интенсивности массообмена от скорости движения электролита выражается соотноше-

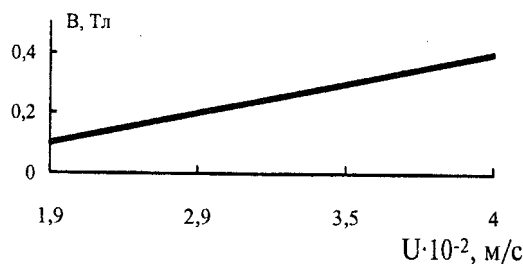


Рис. 1. Зависимость скорости вращения (U) 0,1 М раствора сернокислой меди от величины магнитной индукции (B) при плотности тока 400 А/м²

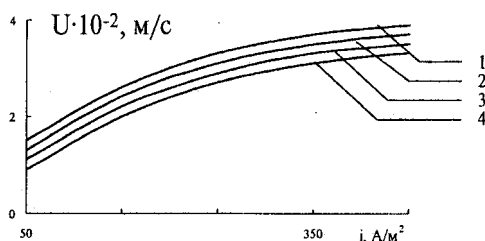


Рис. 2. Зависимость скорости вращения 0,1 М раствора сульфата меди от плотности тока и величины магнитной индукции ($\vec{J} \perp \vec{B}$) В, Тл: 1) 0,1; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,4

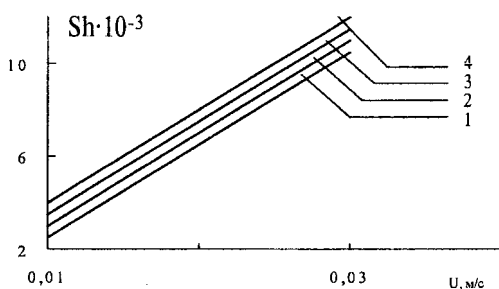


Рис. 3. Зависимость интенсивности массообмена от скорости вращения 0,1 М раствора сульфата меди при различных значениях индукции магнитного поля ($\vec{I} \perp \vec{B}$) В, Тл: 1) 0,1; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,4

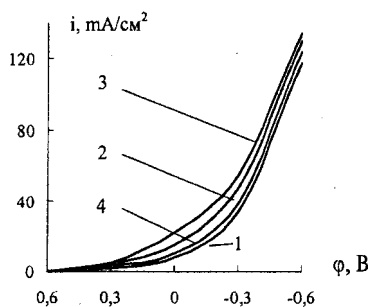


Рис. 4. Потенциодинамические характеристики электролиза 0,1 М раствора сернокислой меди в осесимметричной ячейке при воздействии магнитным полем ($\vec{I} \perp \vec{B}$): 1) $B=0$ Тл; 2) $B=0,2$ Тл; 3) $B=0,4$ Тл; 4) при перемешивании раствора со скоростью 0,08 м/с

характеризующий интенсивность массообмена и соотношение размеров тела и диффузионного слоя, β — коэффициент массопередачи, пропорциональный $\frac{D}{\delta}$, l — линейный размер тела, δ — толщина диффузионного слоя. На рис. 3 показана зависимость интенсивности массообмена от скорости вращения жидкости в цилиндрической ячейке и величины магнитной индукции.

Сравнивая экспериментальные данные на рис. (1–3) с уравнением диффузионного потока в случае

обтекаемой пластины: $J = 0,34 \frac{DC_0 \sqrt{U}}{\sqrt{\eta x}} \left(\frac{\eta}{D} \right)^{1/3} = K \sqrt{U}$, можно утверждать, что интенсификация процесса массообмена при данных условиях эксперимента обусловлена развитием направленного конвективного потока электролита, так как в условиях скрещенных электрическом и магнитном полей выполняются подобные зависимости: $i = f(U)^{1/2}$, $U = f(B)$. В свою очередь, $J = f(U)^{1/2}$, и значение скорости движения заряженных частиц также определяется величиной индукции магнитного поля.

Катодные поляризационные кривые, полученные в потенциодинамическом режиме при механическом перемешивании раствора и при воздействии магнитным полем показывают, что воздействие магнитным полем приводит к более существенным изменениям вида поляризационных кривых по сравнению с принудительной конвекцией, даже если скорость искусственного перемешивания больше скорости, достигаемой за счет силы Лоренца (рис. 4).

Приведенные данные доказывают, что развитие конвективного потока жидкости — результат действия силы Лоренца, проявляющейся непосредственно в области приэлектродного слоя. Таким образом, при действии магнитного поля создаются новые условия формирования границы раздела фаз, недостижимого другими известными способами, например, простым перемешиванием раствора, что может быть эффективно использовано при разработке энергосберегающих технологий при выделении металлов электрохимическими способами. Можно утверждать, что интенсификация массопереноса при воздействии магнитным полем обусловлена развитием направленного движения электролита в объеме раствора и, как следствие, уменьшением толщины диффузионного слоя. Учитывая взаимосвязь δ с интенсивностью потока частиц на поверхность обтекаемого электрода, можно записать следующие зависимости: $U = f(B)$; $i = f(U)^{1/2}$; $J = f(d_0)$; $d_0 = f(U^{1/2})$. Выявленные закономерности, по-видимому, проявляются в любой гетерогенной системе, где осуществляется направленный перенос заряженных частиц, что может являться одной из причин проявления эффектов магнитной обработки, наблюдаемых при проведении широкого ряда гетерогенных процессов, например, кристаллизации, ионного обмена, твердении цементных композиций и др.

ниями: $Sh \cong \sqrt{U} \cong \sqrt{B} \cong J$, где J — общий поток ча-

стиц, $Sh = \frac{\beta l}{D}$ — безразмерный критерий Шервуда,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классен В.И. Омагничивание водных систем. — М.: Химия, 1982. — 196 с.
2. Блум Э.Я., Михайлов Ю.А., Озолс Р.Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. — Рига: Зинатне, 1980. — 355 с.
3. Библиографический указатель 1959–1979 гг. Влияние электромагнитных и магнитных полей на электрохимические и химические процессы. — Новосибирск, 1980. — 124 с.
4. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитные явления в природных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 152 с.
5. Гак Е.З. К вопросу о гидродинамическом эффекте в сильных электролитах // Электрохимия. — 1967. — Т. 3. — № 1. — С. 89–91.
6. Зайченко В.Н. Магнитные поля в электрохимии // В кн.: Теоретические вопросы электрохимической кинетики. — Киев, 1984. — С. 85–94.
7. O'Brien K.N., Santhanam K.S. Magnetic field on the growth on the diffusion layer at vertical electrodes during electrodeposition // J. Electrochem. Soc. — 1982. — V. 129. — № 6. — P. 1266–1268.
8. Noninski C.J., Noninski V.C., Terziyski V.J. Copper deposition and overvoltage in magnetic field in the tafel potential region // Renn. Soc. int. electrochim. — Lion. 6–10 sept. 1982. — V. 2. — P. 939–941.
9. Пехтелева А.В., Смирнов А.Г. Гидродинамика электролита при электрохимических процессах в прямоугольной ванне с плоскими электродами в постоянном магнитном поле // Магнитная гидродинамика. — 1965. — № 2. — С. 89–91.
10. Guraichi M.S., Fahidy T.Z. A technique for the study of flow patterns in electrolysis // J. Electrochem. Soc. — 1980. — V. 127. — P. 666.

УДК 543:615.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЯХ У БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЕГКОГО

Н.А. Колпакова, Е.А. Смышляева, А.А. Завьялов, А.Ю. Добродеев, С.А. Тузиков, С.А. Антипов

Томский политехнический университет
Тел.: (382-2)-415-832

Методом инверсионной вольтамперометрии изучена способность различных тканей и крови концентрировать платину, входящую в состав цисплатины, используемого при лечении больных раком легкого. Наибольшая концентрация определялась в опухолевой ткани $29,9 \pm 0,081$ мг/кг в сравнении с регионарными лимфатическими узлами $3,7 \pm 0,247$ мг/кг, легочной тканью $1,7 \pm 0,117$ мг/кг и периферической кровью $0,8 \pm 0,086$ мг/кг. Полученные результаты позволяют использовать цисплатину в качестве радиосенсибилизатора для усиления лучевого воздействия при проведении интраоперационной лучевой терапии у больных раком легкого III стадии.

Рак легкого занимает ведущее место как причина смерти среди онкологических больных в нашей стране и за рубежом. Увеличение темпов роста заболеваемости и смертности от рака этой локализации сочетаются с трудностями своевременной диагностики, а, следовательно, и с неудовлетворительными результатами лечения.

К настоящему времени хирургическое лечение рака легкого достигло весьма высокого уровня развития, но, в известной степени, исчерпало свои возможности. Показатель пятилетней выживаемости радикально оперированных пациентов на протяжении последних десятилетий не превышает 30 %. Определенные надежды связываются с развитием комбинированного лечения, когда хирургическое вмешательство сочетается с лучевой терапией [1, 2].

В последнее время при раке легкого используется метод интраоперационной лучевой терапии (ИОЛТ), позволяющий подвести эффективную однократную дозу облучения непосредственно на зоны регионарного метастазирования [3]. Совершенство-

вание метода интраоперационной лучевой терапии может быть связано с увеличением разовой дозы облучения. Однако это неизбежно приведет к увеличению числа послеоперационных осложнений и летальности, что полностью будет нивелировать положительный эффект облучения. Более перспективным подходом к повышению эффективности лучевой терапии является использование радиосенсибилизаторов.

По мере изучения препаратов платины выяснилось многообразие механизмов их действия. Цисплатин, являясь противоопухолевым препаратом на основе платины, обладает свойствами цитостатика и радиосенсибилизатора одновременно: кроме непосредственного токсического влияния на опухоль, он повышает чувствительность опухолевых клеток к лучевой терапии, причем для этого необходимы дозы, значительно меньшие, чем терапевтические.

В опухолевой клетке комплексы платины ковалентно связываются с ДНК, формируя сшивки внутри и между нитями ДНК. При воздействии ионизи-