

УДК 541.135

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТОКА В ПСЕВДООЖИЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В РАМКАХ ДИСПЕРСИОННОЙ МОДЕЛИ

С. В. Бордунов, А. В. Городыский, Н. А. Шваб

Ранее [1] была рассмотрена модель идеального вытеснения (МИВ) массопереноса в псевдооживленных электродах (ПОЭ) и подтверждена ее достаточная точность. В то же время очевидна некоторая упрощенность МИВ. Точнее динамику процесса описывает однопараметрическая дисперсионная модель [2]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{Q}{\varepsilon A} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{ka}{\varepsilon} c, \quad (1)$$

где член $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ учитывает продольное перемешивание, $-\frac{Q}{\varepsilon A} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ — конвекцию вещества, а член $-\frac{ka}{\varepsilon} c$ отвечает утверждению, что массоперенос пропорционален первой степени локальной концентрации.

Однако в работе [2] рассмотрена дисперсионная модель (ДМ) массопереноса в ПОЭ лишь постоянного поперечного сечения. Важно, как в теоретическом, так и практическом плане, изучить с позиций ДМ массоперенос в ПОЭ с поперечным сечением A , зависящим от высоты ПОЭ x . В данной работе рассматривается линейная зависимость

$$A(x) = A_0 + Bx. \quad (2)$$

Примем, что электропроводность твердой и жидкой фаз по высоте ПОЭ и во времени не изменяется. Подставив A из формулы (2) в (1), получим уравнение нестационарной ДМ для случая линейного закона изменения поперечного сечения ПОЭ с его высотой:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{Q}{\varepsilon(A_0 + Bx)} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{ka}{\varepsilon} c, \quad (3)$$

где D — коэффициент продольного перемешивания; Q — объемная скорость электролита; ε — порозность ПОЭ; k — коэффициент массопереноса; a — удельная поверхность ПОЭ; B — небольшой коэффициент, определяющийся из конструктивных размеров ячейки. Поскольку объем ПОЭ, как правило, намного меньше общего объема электролита, уравнение (3) целесообразно решать в стационарном приближении [2]:

$$\frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{Q}{D\varepsilon} (A_0 + Bx)^{-1} \frac{dc}{dx} - \frac{ka}{D\varepsilon} c = 0. \quad (4)$$

Для получения граничных условий уравнения (4) временно ограничимся рассмотрением изменения концентрации за счет аксиальной дисперсии и конвекции. С таким допущением граничные условия при $A \neq A(x)$ получены в [3]. Аналогично можно получить граничные условия для случая

$$A(x) = A_0 + f(x); \quad f(0) = 0,$$

где $f(x)$ — произвольная непрерывная функция x .

Тогда искомые граничные условия записываются в виде:

$$c_i = c(0, t) - \frac{DA_0}{Q} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (6)$$

Решение уравнения (4) с краевыми условиями (5) и (6) имеет вид:

$$c(x, t) = \Phi_x c_i(t), \quad (7)$$

где

$$\Phi_x = \left(1 + \frac{Bx}{A_0}\right)^v \left[-R_1 I_v \left(\sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \left(x + \frac{A_0}{B}\right) \right) + R_2 K_v \left(\sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \left(x + \frac{A_0}{B}\right) \right) \right]. \quad (8)$$

Концентрация на вершине ПОЭ

$$c_0(t) = \Phi c_i(t), \quad (9)$$

где

$$\Phi = \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \left(1 + \frac{BL}{A_0}\right)^v \beta^{-1} \left(K_v \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} - I_v \frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=\lambda_0}. \quad (10)$$

Выражение (7) определяет концентрацию в любой момент времени и на любой высоте ПОЭ, а выражение (9) — в любой момент времени на вершине ПОЭ, причем (7) и (9), равно как и токовые зависимости (15)–(17), описывают процесс электролиза как с рециркуляцией электролита, так и без нее. В уравнениях (8) и (10) введены следующие обозначения:

$$\lambda = \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \left(x + \frac{A_0}{B}\right), \quad \lambda_0 \equiv \lambda(L), \quad \lambda_i \equiv \lambda(0); \quad (11)$$

$$v = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{Q}{D\varepsilon B}\right), \quad (12)$$

$I_v(\lambda)$ и $K_v(\lambda)$ — модифицированные функции Бесселя и Ханкеля порядка v ;

$$\begin{aligned} R_1 &= \beta^{-1} \left[\left(L + \frac{A_0}{B}\right)^{-1} v K_v(\lambda_0) + \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \right]; \\ R_2 &= \beta^{-1} \left[\left(L + \frac{A_0}{B}\right)^{-1} v I_v(\lambda_0) + \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \right]; \quad \beta = \left(\frac{DvB}{Q} - 1\right) \times \\ &\times v \left(L + \frac{A_0}{B}\right)^{-1} [I_v(\lambda_i) K_v(\lambda_0) - I_v(\lambda_0) K_v(\lambda_i)] + \frac{kaA_0}{\varepsilon Q} \left[\frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \times \right. \\ &\times \left. \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_i} - \frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_i} \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \right] + \left(\frac{DvB}{Q} - 1\right) \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \times \\ &\times \left[I_v(\lambda_i) \frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} - K_v(\lambda_i) \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} \right] + \frac{DA_0 v}{Q} \left(L + \frac{A_0}{B}\right)^{-1} \sqrt{\frac{ka}{D\varepsilon}} \times \\ &\times \left[K_v(\lambda_0) \frac{\partial I_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_i} - I_v(\lambda_0) \frac{\partial K_v}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_i} \right]. \quad (13) \end{aligned}$$

Для рециркулирующего электролита можно указать еще одно соотношение, связывающее $c_0(t)$ и $c_i(t)$: $\frac{d}{dt} c_i = \frac{1}{\tau} (c_0 - c_i)$.

Подставив в последнее равенство c_0 из (9), получим

$$c_i/c_i^0 = \exp[-N(1 - \Phi)], \quad (14)$$

где N — число циклов электролиза [4].

Для получения токовых зависимостей воспользуемся несколько видоизмененным исходным уравнением из [1]:

$$I = zFka \int_0^x A(x) c(x, t) dx.$$

Подставив сюда $c(x, t)$ из (7), получили

$$I = zFD\varepsilon B\lambda_0^{-\nu} c_i(t) \left[R_2 \int_{\lambda_i}^{\lambda} \lambda^{\nu+1} K_{\nu}(\lambda) d\lambda - R_1 \int_{\lambda_i}^{\lambda} \lambda^{\nu+1} I_{\nu}(\lambda) d\lambda \right]. \quad (15)$$

Выражение (15) описывает в наиболее общем виде изменение локального тока во времени и по высоте ПОЭ. Пусть $\lambda_i \ll 1$. В этом случае мы можем замкнуть нижний предел интегрирования в (15) на ноль. Тогда

$$I(x, t) = zFDB\varepsilon\lambda_0^{-\nu} c_i(t) \{-R_1 \lambda^{\nu+1} I_{\nu+1}(\lambda) + R_2 (-\lambda^{\nu+1} K_{\nu+1}(\lambda) + 2^{\nu} \Gamma(\nu + 1))\}; \quad (16)$$

$$I_L(t) = zFDB\varepsilon\lambda_0^{-\nu} c_i(t) \{-R_1 \lambda_0^{\nu+1} I_{\nu+1}(\lambda_0) + R_2 (-\lambda_0^{\nu+1} K_{\nu+1}(\lambda_0) + 2^{\nu} \Gamma(\nu + 1))\}, \quad (17)$$

где $\Gamma(\nu)$ — гамма-функция.

Аналогичные по смыслу выражения получили для рециркулирующего электролита, подставив c_i из (14) в выражения (16) и (17):

$$I(x, N) = B^{1+\nu} A_0^{-\nu} zFka \left(\frac{D\varepsilon}{ka} \right)^{1+\frac{\nu}{2}} c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)] \{-R_1 \lambda^{\nu+1} I_{\nu+1}(\lambda) + R_2 (-\lambda^{\nu+1} K_{\nu+1}(\lambda) + 2^{\nu} \Gamma(\nu + 1))\}; \quad (18)$$

$$I_L(N) = B^{1+\nu} A_0^{-\nu} zFka \left(\frac{D\varepsilon}{ka} \right)^{1+\frac{\nu}{2}} c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)] \{-R_1 \lambda_0^{\nu+1} I_{\nu+1}(\lambda_0) + R_2 (-\lambda_0^{\nu+1} K_{\nu+1}(\lambda_0) + 2^{\nu} \Gamma(\nu + 1))\}. \quad (19)$$

Зависимость относительной концентрации от t/τ

t/τ	c_i/c_i^0 по формулам			
	(14)	(8) [2]	(15) [2]	(20)
0	1	1	1	1
0,2	0,8623	0,8505	0,8507	0,8399
0,4	0,7434	0,7234	0,7236	0,7054
0,6	0,6411	0,6153	0,6155	0,5925
0,8	0,5528	0,5233	0,5236	0,4976
1,0	0,4766	0,4451	0,4454	0,4179
1,2	0,4110	0,3786	0,3789	0,3510
1,4	0,3547	0,3220	0,3223	0,2948
1,6	0,3055	0,2738	0,2741	0,2476
1,8	0,2634	0,2329	0,2332	0,2080
2,0	0,2271	0,1981	0,1984	0,1747
3,0	0,1083	0,0882	0,0883	0,0730
4,0	0,0516	0,0392	0,0395	0,0305
5,0	0,0246	0,0175	0,0175	0,0128
10,0	0,0006	0,0003	0,0003	0,0002

Формула (14) описывает в рамках стационарной ДМ зависимость относительной концентрации ионов вещества, восстанавливающегося на псевдооживленном катоде, от числа циклов электролиза. В работе [2] получено уравнение (8) аналогичного смысла в рамках стационарной ДМ для постоянного поперечного сечения ПОЭ. Левеншиль и Сиода ввели в уравнение стационарной МИВ (17) [1] поправки на отклонение от принудительного течения и получили уравнение (15) [2]. Все три уравнения при малых высотах ПОЭ L должны давать приблизительно одинаковые результаты. Можно показать, что в рамках стационарной МИВ выражение для относительной концентрации аналогично (14) с той лишь разницей, что Φ определяется иной зависимостью:

$$\Phi = \exp \left[-\frac{kaL}{Q} \left(A_0 + \frac{B}{2} L \right) \right]. \quad (20)$$

Численные расчеты по уравнениям (14), (8) [2], (15) [2], а также (20) (стационарная МИВ) представлены в таблице при значениях параметров из [2]. Для расчета Φ в (10) использовали асимптотические разложения модифицированных функций Бесселя и Ханкеля и их производных по аргументу при больших значениях порядка [5]. Из таблицы видно, что уравнения (14), (8) [2], (15) [2] отличаются незначительно. Отсюда можно сделать вывод о корректности стационарной ДМ (14). И, наконец, сравнение стационарной ДМ (14) со стационарной МИВ (20) показывает, что ошибка, вносимая применением теории поршневого течения (МИВ), невелика.

1. Walker A. T. S., Wragg A. A. The modelling of concentration-time relationships in recirculating electrochemical reactor systems.— *Electrochem. Acta*, 1977, **22**, N 10, p. 1129—1133.
2. Mustoe L. H., Wragg A. A. Concentration-time behavior in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plugflow model.— *J. Appl. Electrochem.*, 1978, **8**, N 5, p. 467—473.
3. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии.— Киев: Вища школа, 1975.—280 с.
4. Шваб Н. А., Городыский А. В. Электрохимическое разделение металлов при помощи псевдооживленного электрода. 1. Расчет количества ступеней электролиза.— *Укр. хим. журн.*, 1980, **46**, № 6, с. 563—564.
5. *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовича и И. Стиган.— М.: Наука, 1979.—830 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
15.12.82

УДК 541.135.52+541.138.2:516.621

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ LiCl

Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин

Известны различные соединения одновалентного алюминия, устойчивые главным образом при высоких температурах [1]. Существует метод рафинирования алюминия путем образования и отгонки летучих галогенидных соединений Al(I) [2, 3]. В литературе накоплен экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что ионизация алюминия в органических растворителях и водных растворах протекает через образование одновалентных ионов Al^+ [4—14]. Установлено, что эффективная валентность ионов алюминия при ионизации металла в уксусной кислоте равна 2,4 [4], а в спиртовых растворах $MgClO_4$ и $LiClO_4$ — 1,3 [5]. Алюминиевый анод растворяется в бромидно-нитратном растворе в жидком NH_3 с образованием газообразного N_2 [6],