

В.И. Елисеев

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара***МАССООБМЕН В ПОРЕ СОЛЕВОГО ОСАДКА НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДА СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА В ПРОЦЕССЕ РАЗРЯДА**

Розглянуто двовимірну задачу про іонообмін в порі соляного осаду на аноді свинцевого акумулятора при його розряді. Проведено чисельні рішення з урахуванням оксидної плівки, що не проводить, яка адсорбується на поверхні анода і затінює електропровідний потік. Показано вплив плівки на розподіл концентрацій іонів металу в порі при анодному процесі.

**Ключові слова:** іонообмін, соляний осадок, свинцевий акумулятор, анодний розряд.

Рассмотрена двумерная задача об ионообмене в поре солевого осадка на аноде свинцевого аккумулятора при его разряде. Проведены численные решения с учетом непроводящей оксидной пленки, адсорбирующейся на поверхности анода и затеняющей электропроводящий поток. Показано влияние пленки на распределение концентраций ионов металла в поре при анодном процессе.

**Ключевые слова:** ионообмен, солевой осадок, свинцовый аккумулятор, анодный разряд.

Consider a problem of ion-exchange in the pore salt deposit on the anode lead accumulator with his discharge. A numerical solution with the non-conductive oxide film adsorbed on the anode surface and obscures the electrically conductive thread. Shows the influence of the film on the concentration distribution of metal ions in the pore anodic process.

**Keywords:** ion-exchange, salt deposit, lead accumulator, anode discharge.

**Введение.** Массообменные процессы в приэлектродном пространстве, практически определяют работу электрохимических аппаратов. Однако, исследование кинетики электродных процессов наталкивается на значительные трудности, как физико-химического, так и математического характера. Первые связаны с установлением приповерхностных взаимодействий многокомпонентных фаз. Вторые – при постановке математических моделей, связаны как с некоторыми нечеткими физическими представлениями, так и с возникающим при обезразмеривании уравнений электродинамики большим параметром, требующим малых шагов интегрирования. Введение и развитие теории двойного электрического слоя, например [1;2], позволяет определить зону наиболее активного взаимодействия компонентов, что способствует продвижению теоретического рассмотрения.

При разряде свинцово-кислотного аккумулятора на аноде образуется пассивирующая пористая пленка из соли  $PbSO_4$  [3]. Толщина такого осадка достигает нескольких микрометров, поэтому характерным размером области (поры пленки), в которой идут приэлектродные процессы, может служить величина порядка доли мкм. Эти размеры соответствуют характерному размеру диффузионной части двойного электрического слоя, поэтому при рассмотрении массообменных процессов, необходимо использовать математический аппарат, желательного, в полном его выражении.

**Постановка задачи.** В качестве поры рассмотрим плоский прямоугольник, одна сторона которого (узкая, шириной  $2H_y$ ) является электродом, две других параллельных длиной  $H_x$  являются поверхностями солевого пористого осадка, а

противоположная электроду открыта – через нее поступает электролит. Выпишем двухмерные уравнения ионообмена в этой области, принимая во внимание, что в процессе участвуют следующие компоненты: 1 –  $HSO_4^-$ , 2 –  $H_3O^+$ , 3 –  $Pb^{2+}$ , 4 –  $PbSO_4$  и 5 –  $H_2O$ . Эти уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial(c_1 u)}{\partial x} = D_1 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} - \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial c_1}{\partial y} - \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} - \frac{M_1}{\rho} j, \quad (1)$$

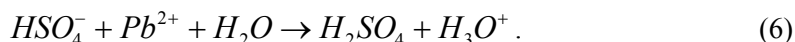
$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + \frac{\partial(c_2 u)}{\partial x} = D_2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial c_2}{\partial x} + \gamma_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial c_2}{\partial y} + \gamma_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} + \frac{M_2}{\rho} j, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} + \frac{\partial(c_3 u)}{\partial x} = D_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial c_3}{\partial x} + 2\gamma_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \left( \frac{\partial c_3}{\partial y} + 2\gamma_3 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} - \frac{M_3}{\rho} j, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial t} + \frac{\partial(c_4 u)}{\partial x} = D_4 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c_4}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial c_4}{\partial y} \right) \right\} + \frac{M_2}{\rho} j, \quad (4)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right\} = \rho F \left( \frac{c_1}{M_1} - \frac{c_2}{M_2} - 2 \frac{c_3}{M_3} \right), \quad (5)$$

где  $t$  – время, с;  $x, y$  – координаты, соответственно, продольная и поперечная, м;  $c_j$  – массовые концентрации компонентов;  $u$  – гидродинамическая скорость среды, возникающая в результате растворения металла электрода, м/с;  $\varphi$  – электрический потенциал, В;  $\rho$  – плотность среды (принимается постоянной);  $D_j$  – коэффициенты диффузии компонентов,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M_j$  – молярные массы,  $\text{кг/моль}$ ;  $\gamma = RT/F$ , В $^{-1}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума, Ф;  $\varepsilon$  – коэффициент диэлектрической постоянной среды;  $j = k(\rho^3 / M_1 M_3 M_5) c_1 c_3 c_5$  источник, образующийся вследствие электрохимической реакции;  $k$  – коэффициент, характеризующий скорость реакции



Реакция (6) идет в момент прохождения по ячейке электрического тока, поэтому граничные условия должны быть согласованы с величиной плотности тока, вследствие чего потоки на поверхности электрода ( $x=0$ ) будут иметь вид:

$$\begin{aligned} u c_1 - D_1 \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} - \gamma_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right) &= g_{x1} = 0, & u c_2 - D_2 \left( \frac{\partial c_2}{\partial x} + \gamma_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} \right) &= g_{x2} = 0, \\ u c_3 - D_3 \left( \frac{\partial c_3}{\partial x} + 2\gamma_3 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right) &= g_{x3} = \frac{M_3}{2\rho F} i, & \\ u c_4 - D_4 \frac{\partial c_4}{\partial x} &= g_{x4} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $i$  – плотность электрического тока,  $A/m^2$ . Величину потенциала на электроде будем задавать в виде некоторой отрицательной по отношению к электролиту величины

$$\varphi = -a. \quad (8)$$

Принимая во внимание, что процесс осаждения нейтральной компоненты медленный по сравнению с установлением электрического поля, примем, что все поперечные потоки при  $y = 0$  (условие симметрии) и  $y = H_y$  (условие отсутствия адсорбции и поперечных токов) равны нулю, то есть

$$g_{yj} = 0, \quad (9)$$

при этом условие симметрии выполняется и для потенциала, а на стенке осадка будем считать его равным потенциалу электрода.

На открытой границе ( $x = H_x$ ) примем:

$$c_1 = c_1^*, c_2 = c_2^*, g_{x3} = g_{x4} = 0; \quad (10)$$

$$\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -i, \quad (11)$$

где  $\sigma$  – электропроводимость электролита.

Обезразмерим выписанные уравнения, введя следующие величины:

$$\tau = t/T_w, \quad \zeta = x/H_x, \quad \eta = y/H_y, \quad \bar{\varphi} = \varphi/1B = R\zeta + \phi, \quad c_j = C_j \exp(-z\gamma\phi),$$

$T_w$  – временной масштаб; тогда выписанные уравнения примут вид:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \gamma C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right) + \frac{UH_y}{D_5} \left( \frac{\partial C_1}{\partial \zeta} + \gamma C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) = d_1 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial C_1}{\partial \eta} \right) + \gamma \frac{\partial C_1}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} + \\ + d_1 \left( \frac{H_y}{H_x} \right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{\partial C_1}{\partial \zeta} \right) + \gamma R \frac{\partial C_1}{\partial \zeta} + \gamma \left( \gamma R C_1 + \frac{\partial C_1}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} - B_1 \exp(-\gamma\phi) j, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_2}{\partial \tau} - \gamma C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right) + \frac{UH_y}{D_5} \left( \frac{\partial C_2}{\partial \zeta} - \gamma C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) = d_2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial C_2}{\partial \eta} \right) - \gamma \frac{\partial C_2}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} + \\ + d_2 \left( \frac{H_y}{H_x} \right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{\partial C_2}{\partial \zeta} \right) - \gamma R \frac{\partial C_2}{\partial \zeta} + \gamma \left( \gamma R C_2 - \frac{\partial C_2}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} + B_2 \exp(\gamma\phi) j, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_3}{\partial \tau} - 2\gamma C_3 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right) + \frac{UH_y}{D_5} \left( \frac{\partial C_3}{\partial \zeta} - 2\gamma C_3 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) = d_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial C_3}{\partial \eta} \right) - 2\gamma \frac{\partial C_3}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} + \\ + d_3 \left( \frac{H_y}{H_x} \right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{\partial C_3}{\partial \zeta} \right) - 2\gamma R \frac{\partial C_3}{\partial \zeta} + 2\gamma \left( 2\gamma R C_3 - \frac{\partial C_3}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} - B_3 \exp(2\gamma\phi) j, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_4}{\partial \tau} + \frac{UH_y}{D_5} \frac{\partial C_4}{\partial \zeta} = d_4 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial C_4}{\partial \eta} \right) + \left( \frac{H_y}{H_x} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{\partial C_4}{\partial \zeta} \right) \right\} + B_4 j, \quad (15)$$

$$\beta \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right) + \left( \frac{H_y}{H_x} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right) = \left( \frac{H_y}{H_D} \right)^2 (m_1 c_1 - m_2 c_2 - 2m_3 c_3), \quad (16)$$

где положено  $T_w = H_y^2 / D_5$ ;  $m_j = M_5 / M_j$ ;  $H_D^2 = \rho F / \varepsilon_0 \varepsilon M_5$ ;  $B_j = \frac{M_j H_y^2}{\rho D_5}$ .

Коэффициент  $\beta$  является искусственно введенным, он должен быть довольно малой величиной, однако, принимая во внимание, что процесс диффузии достаточно медленный, а время установления квазиравновесного состояния практически очень мало, примем  $\beta = 0.1$ , что позволяет решать задачи с удовлетворительной точностью и значительно уменьшить машинное время для численного решения варианта.

**Результаты численных решений.** Учитывая, что ширина пористой пленки составляет несколько мкм, задача решалась для поры с размерами  $H_y = 10^2 H_D$  и  $H_x = 10^3 H_D$ . Однако, предварительные расчеты показали, что при  $k=1$ , компонента  $c_3$  быстро исчезает, а потенциал переходит в равновесный для нейтрального раствора; вследствие этого длина  $H_x$  была сокращена до  $H_x = 10^2 H_D$ . Кроме того, в рассмотрение задачи была введена непроводящая ток пленка, моделирующая оксидную пленку, образующуюся на поверхности электрода. Оксидные пленки обладают малой электрической проводимостью, поэтому в первом приближении можно принять их непроводящими, то есть в (7) плотность тока на поверхности оксидной пленки положить равной нулю. Потенциал на пленке примем равным потенциалу на стенке электрода, вследствие чего граничные условия для потенциала не меняются. Результаты расчетов показаны на рис. 1 – 4.

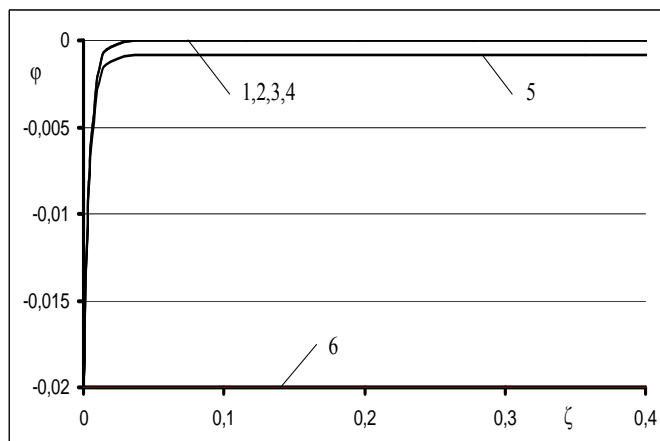


Рис. 1. Распределение потенциала в ячейке без оксидной пленки:  
1 –  $\eta=0$ ; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 0.9; 5 – 0.98; 6 – 1 (граница)

Из рис.1 видно, что в средней полосе ячейки потенциал быстро достигает своего нулевого значения, соответствующего раствору. Об изменении потенциала поперек можно судить по кривым 5 и 6, т.е. здесь наблюдается такое же резкое изменение, что и вдоль ячейки. Результаты расчетов для потенциалов с учетом оксидных пленок, расположенных на поверхности электрода и занимавших по ширине поры длину  $H_p = 0.4 H_y$ , такие же, вследствие очень малых концентраций ионов  $Pb^{2+}$ , диффундирующих с поверхности электрода.

На следующих рис. 2 – 4 показаны кривые изменения концентраций  $Pb^{2+}$  в ячейке для разных положений непроводящей оксидной пленки.

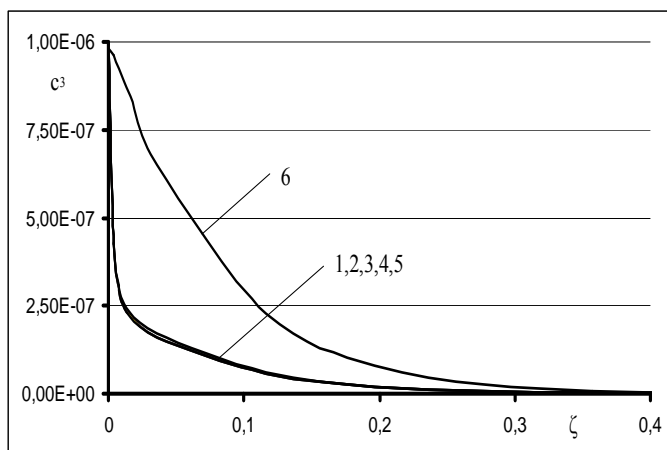


Рис. 2. Распределение концентрации  $Pb^{2+}$  в ячейке без оксидной пленки:  
1 –  $\eta=0$ ; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 0.9; 5 – 0.98; 6 – 1 (граница)

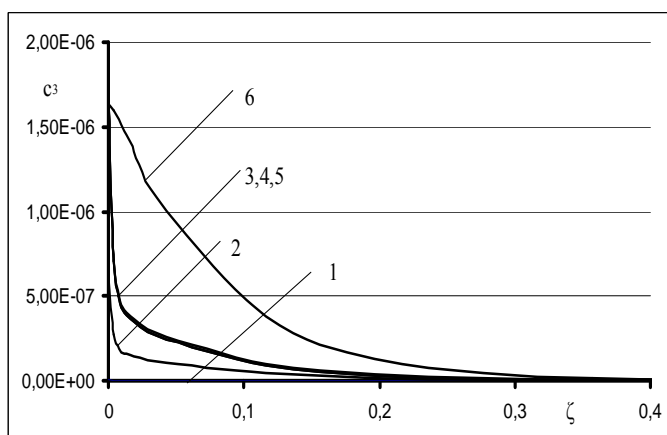


Рис. 3. Распределение концентрации  $Pb^{2+}$  в ячейке с оксидной пленкой у оси ячейки:  
1 –  $\eta=0$ ; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 0.9; 5 – 0.98; 6 – 1 (граница)

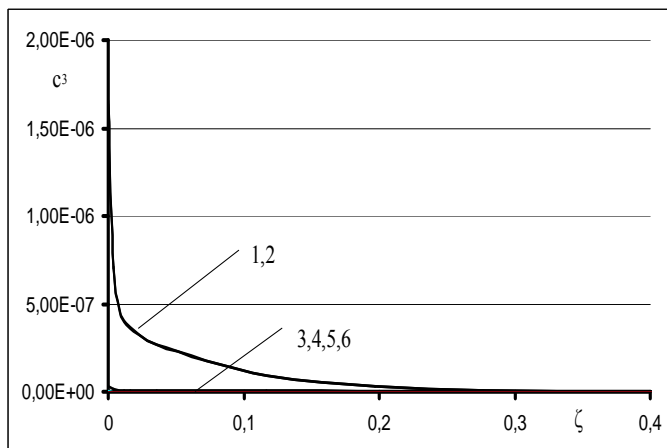


Рис. 4. Распределение концентрации  $Pb^{2+}$  в ячейке с оксидной пленкой у стенки солевого осадка: 1 –  $\eta=0$ ; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 0.9; 5 – 0.98; 6 – 1 (граница)

Рис. 2 иллюстрирует результаты расчетов без пленки с плотностью тока  $i = 60 \text{ А/м}^2$ . На рис. 3 показаны результаты счета для случая, когда пленка расположена у оси ячейки, а плотность тока равна  $100 \text{ А/м}^2$ , что обеспечивает постоянство тока по всей ячейке. Последний рис. 4 отражает результаты для случая, когда пленка находится у стенки солевого осадка (здесь также для поддержания постоянства тока через ячейку было взято  $i = 100 \text{ А/м}^2$ ). Из рис. 2 следует, что ионы  $Pb^{2+}$  при движении в поре концентрируются, практически, возле поверхности осадка (кривая 6), что в какой-то степени указывает на наличие поверхностной проводимости в дисперсных средах [4], в средней части ячейки вплоть до самой боковой поверхности (кривые 1– 5) изменение концентраций проходит одинаково (в масштабах приведенного рисунка).

Влияние непроводящей пленки хорошо просматривается на следующих рисунках. Из рис. 3 следует, что на оси ячейки концентрация ионов практически равна нулю, на линии  $\eta = 0.2$  (кривая 2, соответствующая границе оксидной пленки) наблюдается довольно резкое падение; менее резкое проходит в областях незатененных оксидной пленкой. Кривая 6, также как и на рис. 2, показывает изменение концентрации у стенки солевого осадка. В случае, если оксидная пленка образуется впритык к солевому осадку, то в незатененной части ячейки (кривые 1, 2) изменение концентраций похоже на рис. 2, а в затененной (кривые 3 – 6) – падение очень быстрое.

**Выводы.** Таким образом, в результате расчетов получено, что в масштабах порового пространства солевого пористого осадка на электроде, можно с хорошей степенью точности проследить за поведением зарядонесущих компонентов.

### Библіографічні посилання

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М., 1984. – 519 с.
2. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М., 2006. – 672 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М., 1967. – 856 с.
4. Духин С. С. Электропроводность и электрические свойства дисперсных систем / С. С. Духин. – Киев, 1975. – 246 с.

*Надійшла до редколегії 26.11.2012.*

УДК 532.516

**В. И. Елисеев, А. П. Толстопят, Л. А. Флеер**

*Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара*

### ЧАСТОТА ОТРЫВА ПУЗЫРЬЕВ ОТ ГАЗОВОГО ПРИФУРМЕННОГО ОБЪЕМА

На основі спостережень динаміки утворення спливаючих бульбашок в зоні прифурменного газового об'єму отримана залежність частоти їх відриву від витрати газу, що задається. Знайдена залежність якісно і кількісно добре узгоджується з літературними даними.

**Ключові слова:** динаміка утворення бульбашок, відрив бульбашок, частота відриву.