

УДК 66.015.23

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ С ИНТЕНСИВНЫМ МАССООБМЕНОМ

B. C. Крылов

Изложены основы макроскопической теории процессов конвективного тепло- и массопереноса в системах с массообменом, протекающим в условиях больших градиентов концентрации. Для таких систем характерно существование сильной зависимости структуры гидродинамических потоков (в частности, профиля скоростей в пристенном пограничном слое) от поля концентрации переносимого вещества. Дан обзор работ, в которых эффект взаимодействия между процессами переноса массы и количества движения проанализирован количественно в применении к задачам химической и электрохимической технологии.

Библиография — 68 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	118
II. Особенности гидродинамических условий интенсивного массообмена	119
III. Анодное растворение металлов в потоке электролита	120
IV. Влияние диффузии на гидродинамику в условиях массопереноса к поверхности вращающегося диска	135
V. Взаимное влияние компонентов газовой смеси при конденсации из турбулентного потока	138
VI. Электровыделение металлов из концентрированных растворов солей	143

I. ВВЕДЕНИЕ

Для современной химической и электрохимической технологии, а также для многих других областей науки и техники (таких, например, как теплофизика, гидрометаллургия, ядерная и электрохимическая энергетика, очистка газов и др.) характерен поиск способов интенсификации процессов межфазного тепло- и массообмена. Наиболее широкие перспективы в этом отношении открываются в связи с разработкой эффективных методов диспергирования и перемешивания, использованием гидродинамически нестабилизированных режимов конвективного транспорта и входных участков тепло- и массообмена. Высокие скорости процессов межфазного обмена реализуются при проведении этих процессов в сильно неравновесных условиях, т. е. при больших температурных и концентрационных градиентах.

К системам, в которых процессы переноса осуществляются в условиях интенсивного массообмена, неприменимы традиционные методы математического описания, основанные на раздельном решении уравнений гидродинамики и конвективного тепломассопереноса. В рамках традиционного подхода сначала находят распределение гидродинамических скоростей (например, путем решения системы уравнений Навье — Стокса и случае ламинарного режима течения), а затем, подставив это распределение в уравнение конвективного тепло- или массопереноса и решив его совместно с конкретными граничными условиями, определяют скорость межфазного обмена. Однако в применении к системам с большими концентрационными градиентами такая процедура решения непра-

вомерна из-за возникновения конвективного движения, индуцированного массообменом^{1,2}. Скорость индуцированного движения перпендикулярна к межфазной границе и направлена в сторону массопередачи. Физической причиной этого движения является механический импульс, который передается от одной фазы к другой частицами, ответственными за массообмен. Поскольку передаваемый импульс пропорционален диффузионному потоку частиц, участвующих в массопередаче, то поле скоростей вблизи межфазной границы оказывается зависящим от поля концентраций. Конкретный вид этой зависимости определяется системой уравнений совместного переноса количества движения и массы, а также граничными условиями, связывающими потоки количества движения и массы на межфазной границе.

II. ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИНТЕНСИВНОГО МАССООБМЕНА

Механический импульс, пропорциональный скорости межфазного массообмена, оказывается в первую очередь на граничных условиях к уравнениям гидродинамики и массопереноса: эти уравнения не могут, в отличие от случая систем с малыми скоростями межфазного массообмена, быть решены раздельно. С целью установления связи между локальной скоростью движения сплошной среды (жидкости или газа) на границе раздела фаз и скоростью межфазного массообмена рассмотрим в качестве примера изотермический процесс переноса растворенного вещества из фазы 1 в фазу 2. Будем для простоты считать, что каждая из фаз представляет собой двухкомпонентную жидкую смесь (раствор вещества m в соответствующем растворителе), причем растворители будем предполагать взаимно несмешивающимися. Диффузионный поток $\mathbf{j}_m^{(i)}$ вещества m в любой точке пространства внутри фазы i определяется следующим образом³:

$$\mathbf{j}_m^{(i)} = M_m c_m^{(i)} (\mathbf{v}_m^{(i)} - \mathbf{v}^{(i)}). \quad (1)$$

Здесь $c_m^{(i)}$ — молярная концентрация переносимого вещества в фазе i ; M_m — молекулярная масса этого вещества; $\mathbf{v}_m^{(i)}$ — средняя статистическая скорость движения частиц вещества m в произвольной, но фиксированной системе координат; $\mathbf{v}^{(i)}$ — скорость движения центра масс всей жидкой смеси в той же системе координат.

Скорость $\mathbf{v}^{(i)}$ описывается системой уравнений гидродинамики (в случае ламинарного режима течения — системой уравнений Навье — Стокса). Вместе с тем эта скорость, по определению, связана со скоростями движения компонентов смеси соотношением

$$\rho^{(i)} \mathbf{v}^{(i)} = M_m c_m^{(i)} \mathbf{v}_m^{(i)} + M_0 c_0^{(i)} \mathbf{v}_0^{(i)}, \quad (2)$$

где величины с нижним индексом «0» относятся к соответствующему растворителю, $\rho^{(i)} = M_m c_m^{(i)} + M_0 c_0^{(i)}$ — суммарная плотность раствора в фазе i (в общем случае эта плотность является функцией пространственных координат и времени). Представим каждую из скоростей в соотношении (2) в виде суммы скорости движения межфазной поверхности $d\mathbf{r}_s/dt$ (\mathbf{r}_s — радиус-вектор произвольной точки на границе раздела фаз), и скорости движения относительно этой поверхности $\mathbf{v}_{rk}^{(i)}$ ($k = m, 0$). Вследствие несмешиваемости растворителей нормальные составляющие скоростей $\mathbf{v}_{r0}^{(1)}$ и $\mathbf{v}_{r0}^{(2)}$ на межфазной границе должны быть равны нулю. Поэтому уравнение (2), будучи спроектировано на направление нормали \mathbf{n} к межфазной границе, имеет в каждой точке на этой границе следую-

ший вид:

$$\rho^{(i)}(\mathbf{v}_r^{(i)}, \mathbf{n}) = M_m c_m^{(i)}(\mathbf{v}_{rm}^{(i)}, \mathbf{n}); \quad i = 1, 2. \quad (3)$$

Аналогичная операция проектирования уравнения (1) на направление нормали \mathbf{n} приводит, с учетом (3), к уравнению

$$(\mathbf{v}_s^{(i)}, \mathbf{n}) = \left(\frac{d \mathbf{r}_s}{d t}, \mathbf{n} \right) + \frac{(J_{ms}^{(i)}, \mathbf{n})}{\rho_s^{(i)} - M_m c_m^{(i)}}, \quad (4)$$

справедливому для любой точки на межфазной поверхности. Индекс « s » в этом уравнении означает, что соответствующая величина относится к границе раздела фаз. Если форма границы раздела задана одним из уравнений

$$y = f_1(x, t), \quad z = f_2(r, t), \quad r = f_3(\theta, t),$$

то для первого члена в правой части уравнения (4) справедливы выражения

$$\left(\frac{d \mathbf{r}_s}{d t}, \mathbf{n} \right) = \begin{cases} \left[1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial x} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial f_1}{\partial t} & \text{(в прямоугольной системе координат);} \\ \left[1 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial r} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial f_2}{\partial t} & \text{(в цилиндрической системе координат);} \\ \left[1 + \left(\frac{\partial f_3}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial f_3}{\partial t} & \text{(в сферической системе координат).} \end{cases}$$

Условие (4) может быть легко обобщено на случай, когда через границу раздела переносится одновременно несколько веществ. Согласно этому условию, нормальная составляющая скорости движения сплошной среды вблизи межфазной границы определяется скоростью перемещения самой границы, скоростью межфазного массообмена и поверхностными значениями концентраций веществ, ответственных за массообмен. Из уравнения (4) следует, что в случае достаточно высоких скоростей массообмена гидродинамическая задача не может быть решена независимо от задачи о конвективной диффузии.

В литературе описано множество примеров систем, представляющих практический интерес, в которых интенсивный массообмен приводит к существенному изменению гидродинамических условий тепло- и массо-переноса⁴⁻¹³. Наиболее типичными примерами в этом отношении являются конденсация смеси паров на охлажденной стенке⁴, испарение жидкости на поверхности капель и пузырей^{8, 9}, кристаллизация и растворение солей¹⁰⁻¹³. Одной из теоретических задач, в которых рассчитываемое поле скоростей оказывается зависящим от поля концентраций частиц, ответственных за массообмен, является задача об анодном растворении поверхности металла в потоке раствора электролита при высокой плотности электрического тока. Эта задача имеет непосредственное отношение к теории широко используемого на практике метода размерной электрохимической обработки металлов и сплавов¹⁴⁻¹⁹. Существующие подходы к анализу процессов интенсивного анодного растворения рассмотрены в следующем разделе.

III. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОТОКЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Математическое описание макрокинетики процессов анодного растворения, используемых в практике размерной обработки металлов, обычно основывают на так называемой модели «идеального» электрохимического процесса²⁰⁻²². Эта модель предполагает, что 1) закон Ома:

справедлив во всем занимаемом раствором пространстве, вплоть до самой поверхности электродов; 2) распределение электрического потенциала всюду в растворе описывается уравнением Лапласа (другими словами, не учитывается существование областей объемного заряда вблизи электродов) и 3) реакция ионизации атомов растворяющегося металла протекает с постоянным (как правило, 100%-ным) выходом по току. Это означает, что расчеты в рамках модели «идеального» процесса могут приводить к удовлетворительным результатам только для систем, в которых эффекты химического и концентрационного перенапряжения не играют заметной роли, а основное электрическое сопротивление определяется объемными свойствами раствора, которые постоянны во всех точках межэлектродного зазора.

В математическом отношении задача об «идеальном» процессе анодного растворения принципиально не отличается от задачи о фильтрации жидкостей через пористые среды в условиях, когда гидродинамическое сопротивление среды описывается законом Дарси²³. Основная трудность при этом состоит в нахождении решения уравнения Лапласа для области, границы которой связаны с этим решением посредством известного дифференциального уравнения. Даже в столь упрощенной формулировке задача об определении формы межэлектродного зазора остается весьма сложной, и ее решение в большинстве случаев сопряжено с использованием численных методов. В аналитическом виде задачу удается решить лишь в отдельных случаях, главным образом для областей с двумерной геометрией, к которым применимы методы теории функций комплексного переменного²⁴⁻²⁸. Изыщный аналитический метод, основанный на установлении связи компонентов искомого комплексного потенциала с решением характеристического гипергеометрического уравнения, разработан Полубариновой — Кочиной²³ применительно к задачам теории фильтрации. Этот метод без каких бы то ни было модификаций может быть использован для решения стационарных задач электрохимического формообразования в рамках модели «идеального» процесса (заданные значения функции тока на границах области фильтрации, конфигурация которых подлежит определению, являются прямыми аналогами заданных значений потенциала на электродах электрохимической ячейки).

Поскольку на практике приходится иметь дело с неидеальными процессами, то расчеты, выполненные на основе «идеальной» модели, как правило не дают удовлетворительных результатов. В работе¹⁸ доказана неправомерность экстраполяции закона Ома из объема раствора на область прианодного диффузионного пограничного слоя. Как следует из результатов работы¹⁸, истинное прианодное значение градиента электрического потенциала при плотностях тока порядка 10 A/cm^2 и концентрациях электролита порядка 1 M может отличаться в несколько (а иногда и в десятки) раз от значения, получаемого без учета эффекта концентрационного перенапряжения. По этой причине описанные в литературе^{17, 29, 30} методы решения задач электрохимического формообразования вряд ли можно считать адекватными реальным условиям. Ниже это утверждение будет проиллюстрировано на конкретном примере.

1. Электрохимическое растворение поверхности, равнодоступной в отношении ионного массообмена

Рассмотрим задачу об анодном растворении металла в растворе собственной соли (например, о растворении железа в растворе хлорида железа). С целью получения аналитического решения этой задачи сделаем следующие упрощающие предположения³¹⁻³³:

1. Растворяющаяся поверхность равнодоступна в диффузионном отношении.

2. Процесс растворения стационарен, т. е. концентрация каждого из компонентов раствора на любом фиксированном расстоянии от поверхности анода (эту поверхность будем считать плоской) не зависит от времени.

3. Ионный массоперенос в растворе происходит при очень больших числах Шмидта, вследствие чего профиль скоростей в пределах диффузионного пограничного слоя можно аппроксимировать однородным распределением с постоянным значением скорости, равным скорости движения раствора непосредственно на поверхности анода.

4. Отношение эффективных толщин диффузного и диффузионного прианодных пограничных слоев является пренебрежимо малой величиной, так что раствор можно считать электронейтральным во всех точках вплоть до межфазной границы.

5. Физические и транспортные свойства раствора не зависят от локальной концентрации катионов растворяющегося металла.

6. Растворение протекает в изотермических условиях.

Условие равнодоступности в отношении массообмена означает, что локальная концентрация каждого компонента раствора зависит только от расстояния до поверхности анода:

$$c_k = c_k((\mathbf{r} - \mathbf{r}_s), \mathbf{n}).$$

Стационарная форма уравнения дифференциального баланса массы k -го компонента раствора такова:

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_k + M_k(\mathbf{v}, \nabla c_k) = 0,$$

где величины \mathbf{j}_k , \mathbf{v} и c_k являются функциями пространственной координаты \mathbf{r} . Введя вместо \mathbf{r} новую независимую переменную $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{n}) - (\mathbf{r}_s, \mathbf{n})$, получим:

$$\left\{(\mathbf{v}, \mathbf{n}) - \left(\frac{d \mathbf{r}_s}{d t}, \mathbf{n}\right)\right\} \frac{d c_k}{d \mathbf{x}} + \frac{1}{M_k} \frac{d}{d \mathbf{x}} (\mathbf{j}_k, \mathbf{n}) = 0.$$

Предположение об однородности прианодного поля скоростей позволяет заменить выражение, стоящее внутри фигурных скобок, правой частью уравнения (4):

$$\frac{M_k (\mathbf{j}_1^{(s)}, \mathbf{n}) d c_k}{\rho^{(s)} - M_1 c_1^{(s)} d \mathbf{x}} + \frac{d}{d \mathbf{x}} (\mathbf{j}_k, \mathbf{n}) = 0; \quad k = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Здесь индексы $k = 1, 2, 3$ соответственно относятся к катионам растворяющегося металла, анионам соли и молекулам растворителя.

Из определения диффузионного потока (1) и среднемассовой, гидродинамической скорости (2) следует, что векторная сумма диффузионных потоков всех компонентов, присутствующих в растворе, равна нулю:

$$\sum_k \mathbf{j}_k = 0.$$

Это означает, что в рассматриваемой здесь трехкомпонентной системе независимыми являются только два потока. Поэтому в дальнейшем будем решать задачу о массопереносе только для двух компонентов раствора (например, 1 и 2).

При формулировке граничных условий к уравнениям (5) будем предполагать, что на некотором фиксированном расстоянии $x = \delta$ от поверх-

ности анода ионные концентрации c_1 и c_2 принимают свои объемные, постоянные значения $c_1^{(0)}$ и $c_2^{(0)}$. Величина δ при таком подходе эквивалентна эффективной толщине диффузационного пограничного слоя.

Если единственной электрохимической реакцией, протекающей на аноде, является реакция ионизации атомов металла, то на поверхности анода нормальная составляющая полного массового потока катионов металла.

$$(\mathbf{j}_1^{(s)}, \mathbf{n}) + M_1 c_1^{(s)} \left\{ (\mathbf{v}^{(s)}, \mathbf{n}) - \left(\frac{d r_s}{d t}, \mathbf{n} \right) \right\},$$

должна быть пропорциональна плотности анодного тока i с коэффициентом пропорциональности, равным $M_1/z_1 F$ (F — число Фарадея):

$$\frac{i M_1}{z_1 F} = (\mathbf{j}_1^{(s)}, \mathbf{n}) + M_1 c_1^{(s)} \left\{ (\mathbf{v}^{(s)}, \mathbf{n}) - \left(\frac{d r_s}{d t}, \mathbf{n} \right) \right\}.$$

С учетом соотношения (4) находим:

$$(\mathbf{j}_1^{(s)}, \mathbf{n}) = \frac{i M_1}{\rho^{(s)} z_1 F} (\rho^{(s)} - M_1 c_1^{(s)}). \quad (6)$$

Нормаль \mathbf{n} в последнем соотношении и всюду в дальнейшем предполагается направленной от анода в сторону раствора, плотность тока считается положительной.

Записав аналогичным образом выражение для полного массового потока электрохимически инертного аниона и положив этот поток равным нулю на поверхности анода, получим соотношение

$$(\mathbf{j}_2^{(s)}, \mathbf{n}) = -M_1 M_2 i c_2^{(s)} / \rho^{(s)} z_1 F. \quad (7)$$

Соотношения (6) и (7) можно рассматривать как граничные условия к уравнениям (5). Заметим, что согласно условию (7), диффузионный поток электрохимически инертного аниона на межфазной границе отличен от нуля. Физическая причина этого факта состоит в существовании отличной от нуля нормальной составляющей скорости движения центра масс раствора на поверхности анода: эта составляющая вызывает диффузию аниона в сторону от раствора к поверхности.

Однократное интегрирование уравнений (5) с граничными условиями (6) — (7) дает следующий результат:

$$(\mathbf{j}_k, \mathbf{n}) = \frac{i M_1}{\rho^{(s)} z_1 F} (\rho^{(s)} \delta_{1k} - M_k c_k), \quad k = 1, 2, \quad (8)$$

где δ_{1k} — символ Кронекера.

Потоки \mathbf{j}_k связаны с градиентами ионных концентраций следующими выражениями¹⁸:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 = & - \frac{D_{3\Phi} M_1 M_3 c}{\rho} \zeta(c_1, c_2) \nabla c_1 + \\ & + \frac{M_1 D_{13} i}{F (z_2 D_{23} - z_1 D_{13})} \left[\frac{c_1}{\rho D_{13}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) - 1 \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_2 = & - \frac{D_{3\Phi} M_2 M_3 c}{\rho} \zeta(c_1, c_2) \nabla c_2 - \\ & - \frac{M_2 D_{23} i}{F (z_2 D_{23} - z_1 D_{13})} \left[\frac{c_2}{\rho D_{23}} (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $i = F[(z_1 \mathbf{j}_1 / M_1) + (z_2 \mathbf{j}_2 / M_2)]$ — вектор плотности электрического тока, связанный со скалярной плотностью тока i соотношением $(\mathbf{i}, \mathbf{n}) = i$,

$\rho = M_1 c_1 + M_2 c_2 + M_3 c_3$ — локальная плотность раствора, $c = c_1 + c_2 + c_3$ — суммарная концентрация жидкой фазы, D_{ik} — коэффициенты взаимной диффузии в соответствующих бинарных смесях, D_{eff} — эффективный коэффициент ионного массопереноса, определяемый выражением

$$D_{\text{eff}} = \frac{\rho (z_2 - z_1) D_{13} D_{23}}{(z_1 c_1 + z_2 c_2) (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) + \rho (z_2 D_{23} - z_1 D_{13})}. \quad (11)$$

Функция $\zeta(c_1, c_2)$ выражается через средний коэффициент активности электролита γ_{12} посредством соотношения

$$\zeta(c_1, c_2) = 1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln (c_1/c_1^{(0)})}. \quad (12)$$

Используя четвертое из перечисленных выше упрощающих предположений, которое постулирует выполнение условия локальной электронейтральности, будем в дальнейшем рассматривать задачу о массопереносе только катионов «1» (концентрация анионов c_2 в этом случае определяется непосредственно из условия электронейтральности). Подставив выражение (9) в уравнение (8), после простых преобразований получим:

$$\left(1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln (c_1/c_1^{(0)})}\right) \frac{d c_1}{d x} + \frac{i}{F (z_1 - z_2) M_3 D_{23} c} \times \times \left\{ \frac{M_1 D_{13} - M_2 D_{23}}{D_{13}} c_1 - \rho \left[1 - \frac{(z_1 - z_2) D_{23}}{z_1 D_{\text{eff}}} \left(1 - \frac{M_1 c_1^{(s)}}{\rho^{(s)}} \right) \right] \right\} = 0. \quad (13)$$

Если известна функциональная форма зависимости $\gamma_{12} = \gamma_{12}(c_1, c_2)$, то уравнение (13), совместно с условием локальной электронейтральности и граничным условием (6), полностью определяет решение поставленной задачи. Поскольку, однако, существующие в литературе³⁴ эмпирические корреляции для зависимостей $\gamma_{12}(c_1, c_2)$ имеют весьма сложный вид, то строгое интегрирование уравнения (13) невозможно без применения численных методов.

С целью анализа наиболее характерных особенностей ионного массообмена в условиях интенсивного анодного растворения произведем ряд дальнейших упрощений. Именно, рассмотрим частный случай состава раствора, при котором, с одной стороны, локальные концентрации ионов малы по сравнению с концентрацией растворителя ($c \approx c_3$), а с другой — из-за большой молекулярной массы растворяющегося металла локальная плотность катионов $M_1 c_1$ сравнима с локальной плотностью раствора ρ . Положив в уравнении (13) $c = c_3 = \text{const}$, получим:

$$\left(1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln (c_1/c_1^{(0)})}\right) \frac{d c_1}{d x} - \frac{i M_1 c_1}{F z_1 \rho^{(s)} D_{\text{eff}}} = \frac{i}{F (z_1 - z_2) D_{23}} \left[1 - \frac{(z_1 - z_2) D_{23}}{z_1 D_{\text{eff}}} \left(1 - \frac{M_1 c_1^{(s)}}{\rho^{(s)}} \right) \right]. \quad (14)$$

При неучете влияния массового потока катионов на гидродинамику (это влияние описывается граничными условиями (6) и (7)) уравнение переноса имело бы вид

$$\left(1 + \frac{d \ln \gamma_{12}}{d \ln (c_1/c_1^{(0)})}\right) \frac{d c_1}{d x} = \frac{z_2 i}{F z_1 (z_1 - z_2) D_{13}}. \quad (15)$$

Сравнение уравнений (14) и (15) показывает, что эффект взаимного влияния процессов переноса количества движения и массы начинает

сказываться именно в условиях интенсивного анодного растворения, когда парциальная плотность катионов $M_1 c_1^{(s)}$ в прианодном слое становится сравнимой с прианодным значением плотности раствора $\rho^{(s)}$.

Количественную оценку вклада указанного эффекта можно без потери общности осуществить, рассмотрев ограниченный интервал концентраций вблизи минимума зависимости $\ln \gamma_{12}$ от c_1 (для большинства водных растворов электролитов этот минимум расположен при концентрациях ~ 1 моль/л³⁴, т. е. в области, где отношение $M_1 c_1^{(s)} / \rho^{(s)}$ может составлять несколько десятков процентов). В этом случае, положив в уравнении (14) $d \ln \gamma_{12} / d \ln (c_1 / c_1^{(0)}) = 0$, после интегрирования получим

$$c_1 = (c_1^{(0)} + \chi) \exp \left[- \frac{i M_1 (\delta - x)}{z_1 F \rho^{(s)} D_{\text{eff}}} \right] - \chi, \quad (16)$$

где

$$\chi = c_1^{(s)} + \frac{z_2 \rho^{(s)} D_{23}}{M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})}. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) можно получить уравнение для определения прианодного значения концентрации катионов $c_1^{(s)}$:

$$\begin{aligned} & [2z_1 M_1 D_{13} - (z_1 M_2 + z_2 M_1) D_{23}] c_1^{(s)} + z_2 M_3 D_{23} c = \\ & = [(z_1 D_{13} - z_2 D_{23}) M_1 c_1^{(0)} + z_1 (M_1 D_{13} - M_2 D_{23}) c_1^{(s)} + z_2 M_3 D_{23} c] \times \\ & \times \exp \left(- \frac{z_2 i M_1 \delta (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})}{z_1 (z_1 - z_2) F D_{13} D_{23} [(z_1 M_1 - z_2 M_2) c_1^{(s)} + z_2 M_3 c]} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

В отсутствие влияния диффузионного потока на конвективный ионный массоперенос с поверхности анода уравнение для $c_1^{(s)}$, как следует из уравнения (15), имело бы вид

$$c_1^{(s)} = c_1^{(0)} - \frac{z_2 i \delta}{z_1 (z_1 - z_2) F D_{13}}. \quad (19)$$

Анализ уравнения (18) показывает, что определяемое им значение $c_1^{(s)}$ при любой фиксированной плотности тока i меньше соответствующего значения, определяемого уравнением (19). Описываемая уравнением (18) зависимость $c_1^{(s)}(i)$ имеет монотонный характер и при формально-неограниченном возрастании тока дает, в отличие от уравнения (19), не бесконечно большое значение $c_1^{(s)}$, а конечное асимптотическое значение, определяемое формулой

$$c_{1\max}^{(s)} = - \frac{z_2 D_{23} \rho^{(s)}}{2 M_1 (z_1 D_{13} - z_2 D_{23})}. \quad (20)$$

На рис. 1 изображена зависимость $c_1^{(s)}(i)$ для случая растворения двухвалентного железа в водном растворе 1N FeCl₂ при $\delta = 10^{-3}$ см, и для сравнения приведен линейный график, соответствующий условиям отсутствия массового потока на поверхности анода. Из рис. 1 следует, что при заданной плотности анодного тока истинное значение концентрации катионов в прианодном слое всегда меньше, чем значение, рассчитанное без учета взаимного влияния процессов переноса массы и количества движения. Важным выводом из этого результата является предсказание возможности достижения более высоких плотностей тока (по сравнению с теми, которые получаются в рамках традиционной теории конвективной диффузии, справедливой для систем с малыми скоростями межфазного массообмена) при заданном «критическом» значении прианодной концентрации катионов металла. Существование этого «критического» значения в реальных условиях может быть связано либо с

пересыщением раствора, либо с другими ограничениями, например, с протеканием реакций комплексообразования или объемных химических реакций, образованием пассивирующих пленок и т. п.

Проведенный выше анализ указывает, таким образом, на необходимость учета взаимодействия процессов переноса массы и количества движения при математическом описании интенсивного электрохимического массообмена. Оценки показывают, что это взаимодействие существенно влияет на точность расчетов при плотностях тока порядка 10 A/cm^2 и более в растворах молярной (или более) концентрации.

2. Макрокинетика интенсивного электрохимического массообмена в растворах, содержащих три сорта ионов

Во многих случаях, представляющих практический интерес, процесс анодного растворения протекает в растворах, содержащих три сорта ионов: катионы растворяющегося металла и ионы индифферентного электролита. Последний используется для достижения достаточно высо-

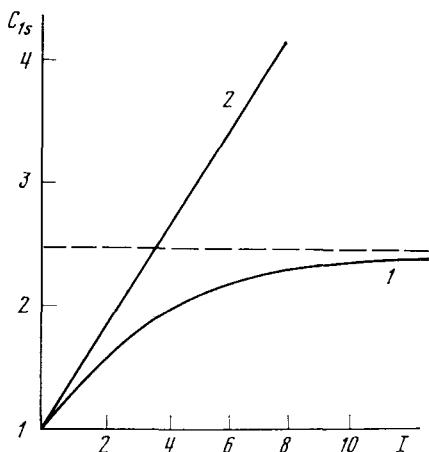


Рис. 1. Зависимость при-
анодного значения кон-
центрации катионов же-
леза (кривая 1) от без-
размерной плотности то-
ка $I = i\delta/Z_1 F D_{13} c_2^{(0)}$ в
условиях анодного рас-
творения железа в оди-
нормальном водном рас-
творе FeCl_2 при $\delta =$
 $= 10^{-3} \text{ см}$; прямая ли-
ния соответствует усло-
виям отсутствия массо-
вого потока при $x = 0$ и
поступательного движе-
ния анода; $C_{1s} = c_1^{(s)} /$
 $c_2^{(0)}$

кой электропроводности раствора. Поскольку при интенсивном массообмене, сопровождающем процесс растворения, концентрация катионов растворяющегося металла вблизи поверхности анода может быть сравнима с локальной концентрацией ионов индифферентного электролита, то в уравнениях ионного массопереноса, даже в пределах электронейтрального диффузионного слоя, необходимо учитывать механизм электромиграции.

В применении к процессам стационарного растворения поверхностей, равнодоступных в отношении массообмена, когда локальные концентрации c_k и массовые диффузионно-миграционные потоки j_k всех ионных компонентов раствора зависят только от расстояния x до поверхности анода, правомерно использование в качестве вполне удовлетворительного приближения диффузионной модели Нернста³⁵. Эта модель постулирует существование прианодного слоя заданной толщины δ , в котором происходит основное изменение концентрации компонентов раствора, лимитирующих скорость массообмена.

Результаты, получающиеся в рамках модели Нернста, хорошо согласуются с результатами теоретического анализа, основанного на корректном, безмодельном учете гидродинамических условий массопереноса,

если считать, что эффективная толщина диффузионного слоя δ зависит по определенному закону от коэффициента молекулярной диффузии переносимого компонента. Как показано в монографии³⁶, эта зависимость носит степенной характер с показателем степени, изменяющимся от 0,33 до 0,25 с переходом от ламинарного режима перемешивания к турбулентному. Как показывают оценки, основанные на формулах монографии³⁶, в случае турбулентного режима перемешивания значения толщины δ , соответствующие различным ионным компонентам раствора, отличаются друг от друга не более чем на 20%, если коэффициенты молекулярной диффузии этих компонентов различаются не более чем в три раза. По этой причине в работах³⁷⁻⁴⁰ при рассмотрении массопереноса в растворах с тремя сортами ионов предполагалось, что толщина δ одинакова для всех трех сортов.

В случае стационарного режима растворения поверхности, равнодоступной в отношении массообмена, система уравнений ионного массопереноса может быть представлена в следующем виде¹⁸:

$$j_k = \frac{M_1 i}{z_1 F} \left(\delta_{1k} - \frac{M_k c_k}{\rho^{(s)}} \right); \quad k = 1, 2, 3. \quad (21)$$

Здесь индекс «1» у всех величин относится к катионам растворяющегося металла, индексы «2» и «3» — соответственно к анионам и катионам индифферентного электролита. Потоки j_k , как и прежде, считаются положительными, если они направлены в сторону от анода к раствору.

Потоки j_k связаны с градиентами ионных концентраций c_k и электрического потенциала ϕ посредством системы уравнений Онзагера⁴¹. Однако в случае растворов с тремя сортами ионов эта система содержит коэффициенты взаимной диффузии D_{12} , D_{13} и D_{23} , не поддающиеся ни теоретическому расчету, ни экспериментальному определению. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть в качестве первого приближения случай достаточно разбавленного раствора, когда можно пренебречь взаимным влиянием ионных потоков и аппроксимировать эти потоки выражением

$$j_k = -M_k D_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{z_k M_k D_k c_k F}{RT} \frac{d\phi}{dx}; \quad k = 1, 2, 3, \quad (22)$$

где D_k — коэффициент диффузии иона сорта k в чистом растворителе, z_k — валентность ионов. Подстановка выражения (22) в соотношение (21) приводит к системе уравнений

$$\frac{dc_k}{dx} + \left(\frac{z_k F}{RT} \frac{d\phi}{dx} - \frac{M_1 i}{z_1 F \rho^{(s)} D_k} \right) c_k + \frac{i \delta_{1k}}{z_1 D_1 F} = 0. \quad (23)$$

Эту систему необходимо дополнить уравнением электрического потенциала ϕ и граничными условиями, определяющими значения ионных концентраций и потенциала в глубине раствора (точнее, за пределами диффузионного слоя). В случае достаточно больших концентраций индифферентного электролита, когда отношение эффективных толщин диффузного и диффузионного прианодных пограничных слоев мало, уравнение Пуассона, описывающее распределение электрического поля, можно заменить условием локальной электронейтральности раствора:

$$\sum_{k=1}^3 z_k c_k = 0. \quad (24)$$

Будем предполагать, что за пределами диффузионного слоя концентрации ионов индифферентного электролита распределены однородно, а концентрация ионов растворяющегося металла равна нулю. Поскольку вне диффузионного слоя электрическое поле чисто омическое, то потенциал можно отсчитывать от плоскости $x=\delta$ (значение потенциала в прикатодной области можно определить, зная величину омического электрического поля и толщину межэлектродного зазора). Таким образом, граничные условия для системы уравнений (23)–(24) могут быть сформулированы следующим образом:

$$c_1 = 0, \quad c_2 = c_2^{(0)}, \quad c_3 = -\frac{z_2}{z_3} c_2^{(0)}, \quad \varphi = 0 \quad \text{при } x = \delta.$$

Решение задачи удобно искать, используя следующие безразмерные переменные:

$$y = x/\delta, \quad C_k = c_k/c_2^{(0)}, \quad \psi = F\varphi/RT, \quad I = i\delta/z_1 F D_1 c_2^{(0)}, \quad \xi_k = M_1 D_1 c_2^{(0)}/D_k \rho^{(s)}.$$

В этих переменных система уравнений (23)–(24) имеет вид

$$\frac{d C_k}{d y} + \left(z_k \frac{d \psi}{d y} - \xi_k I \right) C_k + \delta_{1k} I = 0, \quad (25)$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k C_k = 0, \quad (26)$$

с граничными условиями

$$C_1 = 0, \quad C_2 = 1, \quad C_3 = -z_2/z_3, \quad \psi = 0 \quad \text{при } y = 1. \quad (27)$$

Система (25)–(26) допускает аналитическое решение в случае, когда коэффициенты диффузии всех сортов ионов, присутствующих в растворе, одинаковы ($D_1=D_2=D_3=D$). В этом случае для распределений ионных концентраций и электрического потенциала получаются выражения

$$C_1 = \frac{1}{2\xi Y} \left\{ \frac{4z_2 z_3 Y^2}{(z_1 - z_2)(z_2 - z_3)} + \frac{\xi^2 (z_1 - z_2)(z_2 - z_3)}{z_1^2} \exp[-2\xi I(1-y)] \right\}, \quad (28)$$

$$C_2 = -\frac{2z_1 z_3 Y}{\xi (z_1 - z_2)(z_2 - z_3)}, \quad (29)$$

$$C_3 = -\frac{\xi (z_1 - z_2)(z_2 - z_3)}{2z_1 z_3 Y} \exp[-2\xi I(1-y)], \quad (30)$$

$$\psi = \frac{z_2 - z_3}{2z_2 z_3} \left\{ \xi I(1-y) + \frac{1}{2} \ln \frac{a_1 \exp[-2\xi I(1-y)] + a_2 \exp[-\xi I(1-y)] + a_3}{a_1 + a_2 + a_3} \right\}. \quad (31)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$Y = 1 - \left[1 - \xi \left(1 - \frac{z_2}{z_3} \right) \right] \exp[-\xi I(1-y)];$$

$$\xi = \frac{M_1 c_2^{(0)}}{\rho^{(s)}};$$

$$a_1 = 2 + \frac{z_3}{\xi (z_2 - z_3)} + \frac{\xi (z_2 - z_3)}{z_3} \left[1 + \frac{z_3 (z_1 - z_2)(z_1 - z_3)}{4z_1^2 z_2} \right];$$

$$a_2 = -\frac{2}{\xi (z_2 - z_3)} [\xi z_2 + z_3 (1 - \xi)];$$

$$a_3 = \frac{z_3}{\xi (z_2 - z_3)}.$$

ТАБЛИЦА 1

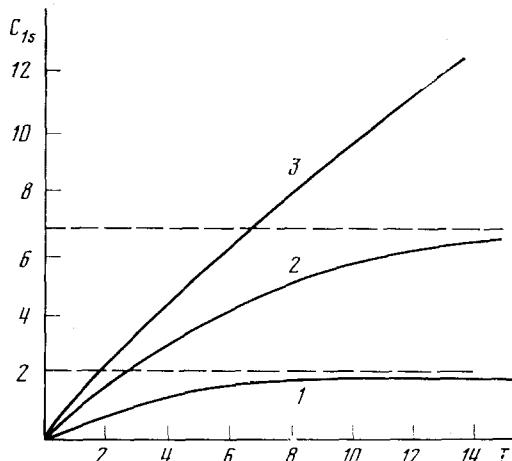
Зависимость величин $C_1(0)$ и $C_1^*(0)$ от плотности анодного тока и концентрации индифферентного электролита

I	$C_1^*(0)$	$C_1(0)$		I	$C_1^*(0)$	$C_1(0)$	
		$c_2^{(0)}=1 M$	$c_2^{(0)}=5 M$			$c_2^{(0)}=1 M$	$c_2^{(0)}=5 M$
0	0	0	0	10	5,83	4,29	1,74
1	0,833	0,802	0,716	15	8,38	5,46	1,77
5	3,21	3,06	1,56	20	10,9	6,30	1,79

При одинаковой зарядности всех ионов ($z_1=z_3=-z_2=z$) формулы (28) — (31) переходят в соответствующие формулы, полученные в работе³⁸.

Как уже отмечалось выше, основное отличие уравнений, описывающих явления переноса в растворах электролитов в условиях интенсивного межфазного массообмена, от традиционного уравнения ионного массопереноса, предполагающего независимость гидродинамики от мас-

Рис. 2. Прианодная концентрация катионов никеля в условиях растворения никеля в 5 V (кривая 1) и 1 N (кривая 2) водных растворах CuSO_4 ; кривая 3 рассчитана без учета влияния межфазного массообмена на гидродинамику; $C_{1s} = c_1^{(s)} / c_2^{(0)}$; $I = i\delta / z_1 FD_1 c_2^{(0)}$



сообщения, состоит в учете дополнительного конвективного переноса, связанного с существованием нормальной составляющей гидродинамической скорости на межфазной поверхности. Дополнительный конвективный поток возникает из-за влияния массообмена на гидродинамику, и этот поток тем интенсивнее, чем больше значение параметра ξ . Для количественной иллюстрации эффекта, вызываемого влиянием ионного массообмена на гидродинамику, сравним прианодные значения концентраций ионов растворяющегося металла $C_1(0)$ и $C_1^*(0)$, определяемые формулой (28) при некотором конечном значении ξ и при $\xi=0$ (т. е. в условиях «прилипания» раствора к аноду) соответственно. В табл. 1 приведены значения указанных концентраций как функции плотности тока для случаев растворения двухвалентного железа в одно- и пятимолярном водных растворах 2—2-валентного индифферентного электролита.

Как видно из табл. 1, наличие массового потока раствора на поверхности анода вызывает уменьшение прианодного градиента концентрации ионов растворяющегося металла. Из формул (28) — (31) следует предсказанный в работе³⁸ эффект возрастания напряженности электрического

ТАБЛИЦА 2

Влияние массового потока раствора на поверхности никеля, растворяющегося в 2 N водном растворе CuSO_4 , на прианодное значение напряженности электрического поля

I	0	1	5	10	15	20	40
τ	1,00	1,12	1,41	1,80	2,21	2,68	4,70

поля вблизи анода по сравнению с условиями, когда растворение не сопровождается передачей механического импульса раствору. Действительно, степень повышения напряженности может быть охарактеризована параметром τ , равным

$$\tau = (d\psi/dy)_{x=0}/(d\psi^*/dy)_{x=0},$$

где $\psi^*(y)$ — распределение потенциала, рассчитанное без учета влияния массообмена на гидродинамику. В частном случае одинаковых зарядностей всех ионов ($z_1 = z_3 = -z_2 = z$) это распределение имеет вид³⁸:

$$\psi^* = \frac{1}{z} \ln \left[1 + \frac{1}{2} I (1 - y) \right].$$

Параметр τ , как легко убедиться, всегда больше единицы и при неограниченном увеличении плотности тока возрастает по закону $\tau = \xi I$. В табл. 2 приведены численные значения параметра τ , рассчитанные для случая растворения никеля в двухнормальном водном растворе 2—2-валентного индифферентного электролита.

Из формулы (28) вытекает описанный в предыдущем разделе эффект «насыщения» прианодного слоя катионами растворяющегося металла. На рис. 2 приведены графики изменения величины C_{1s} с изменением плотности тока для системы $\text{Ni}^{2+}/\text{CuSO}_4$. Эти графики рассчитаны в предположении о постоянстве плотности раствора ($\rho = \rho^{(s)} = 1 \text{ г/см}^3$) при $\delta = 10^{-3} \text{ см}$. Согласно полученным результатам^{32, 33}, максимальное достижимое значение прианодной концентрации катионов никеля не зависит от концентрации индифферентного электролита и составляет $\sim 9 \text{ M}$. Расчеты показывают, что при $\delta = 10^{-3} \text{ см}$ предельное значение концентрации катионов может быть достигнуто лишь при плотностях тока более 100 A/cm^2 . При плотностях же тока менее 10 A/cm^2 концентрация катионов никеля вблизи анода не превышает, согласно проведенным оценкам, $0,8 \text{ M}$ при $c_2^{(0)} = 1 \text{ M}$, и $3,6 \text{ M}$ при $c_2^{(0)} = 5 \text{ M}$.

Физическая причина эффекта «насыщения» прианодного слоя состоит в том, что при больших плотностях анодного тока скорость отвода катионов от анода конвективным механизмом переноса, связанным с влиянием массообмена на гидродинамику, становится равной скорости накопления катионов вблизи анода в результате растворения.

3. Растворение стенки плоскопараллельного канала

Задача об интенсивном массообмене между стенкой круглого или плоскопараллельного канала и потоком жидкости, движущимся по этому каналу, представляет интерес с точки зрения количественного описания элементарного акта процессов растворения и осаждения, находящих широкое применение в химической и электрохимической технологиях. Аналогичного типа задачи рассматривались в теплофизической литературе^{42—45} в связи с анализом систем, в которых с целью интенсификации теплопередачи осуществляется вдувание или отсос газа через пористую

стенку. Такого же рода анализ применим к осмотическим разделительным мембранам⁴⁶: во всех упомянутых случаях на межфазной границе существует нормальная составляющая гидродинамической скорости, связанная либо с перепадом давления по разные стороны от проницаемой стенки, либо с диффузионным потоком вещества, ответственного за массообмен. Отличие задачи об интенсивном электрохимическом растворении в потоке электролита от задач со вдуванием инертной среды в основной поток состоит в том, что механический импульс, передаваемый жидкой фазе при растворении, не является, как в случае вдувания, величиной, не зависящей от условий массообмена, а определяется решением конвективно-диффузионной задачи.

Типичным примером систем с интенсивным электрохимическим растворением металла в потоке электролита является плоскопараллельный канал, по которому движется поток концентрированного раствора электролита и одна из стенок которого (анод) растворяется под действием электрического тока высокой плотности. Растворяющаяся поверхность в этом случае неравнодоступна в отношении массообмена, и к ней заведомо неприменима диффузионная модель Нернста. Корректный учет вклада конвективного массопереноса в результирующую скорость межфазного массообмена в такой системе возможен только на основе совместного решения системы уравнений гидродинамики и конвективной диффузии⁴⁷.

Рассмотрим плоскопараллельный канал $-a \leq x \leq a$, по которому в положительном направлении оси z движется ламинарный поток раствора индифферентного электролита (ионы такого электролита не принимают участия в гетерогенных процессах на стенках каналов). Пусть на входе в канал (при $z=0$) заданы следующие величины; средняя скорость течения электролита u_0 , давление $p=p_0(x)$, продольный градиент давления $(\partial p / \partial z)_0 = \gamma_0$, средняя объемная концентрация индифферентного электролита c_0 . Пусть далее стенка $x=a$ представляет собой металлический анод, который растворяется под действием электрического тока плотности $i(z)$. В реальных условиях фиксированной обычно бывает средняя плотность тока, \bar{i} , протекающего через межэлектродный зазор:

$$\bar{i} = \frac{1}{l} \int_0^l i(z) dz,$$

где l — длина канала.

Концентрацию катионов M^{z_1+} растворяющегося металла (z_1 — зарядность катионов) будем предполагать равной нулю на входе в канал, а на поверхности катода (при $x=-a$) будем постулировать условие прилипания жидкости ($v_x=v_z=0$) и условие отсутствия массового потока катионов M^{z_1+} . Кроме того, будем предполагать, что в процессе растворения анод поддерживается в фиксированном положении (при $x=a$) при помощи специального регулирующего приспособления. В соответствии с условием (4), x -компоненты скорости жидкости v_x при $x=a$, в случае неподвижного анода, связана с плотностью тока i соотношением

$$v_x = - \frac{M_1 i}{z_1 \rho^{(s)} F}, \quad (32)$$

где M_1 — атомная масса растворяющегося металла, $\rho^{(s)}$ — локальная плотность раствора при $x=a$.

Стационарный режим переноса количества движения и массы катионов металла внутри канала описывается системой уравнений Навье —

Стокса, непрерывности и конвективной диффузии. Эту систему удобно записать, введя следующие безразмерные переменные:

$$X = \frac{x}{a}, \quad Z = \frac{D_1 z}{a^2 u_0}, \quad V_x = \frac{a}{D_1} v_x, \quad V_z = \frac{v_z}{u_0},$$

$$P = \frac{D_1 p}{\mu u_0^2}, \quad C = \frac{c}{c_0}, \quad \text{Re} = \frac{a u_0 \rho}{\mu}, \quad \beta = \frac{D_1}{a u_0}.$$

Здесь c — локальная концентрация ионов растворяющегося металла, μ — динамическая вязкость раствора. В безразмерных переменных система уравнений переноса имеет вид

$$\beta^2 \text{Re} \left\{ V_x \frac{\partial V_x}{\partial X} + V_z \frac{\partial V_x}{\partial Z} \right\} = - \frac{\partial P}{\partial X} + \beta^2 \left\{ \frac{\partial^2 V_x}{\partial X^2} + \beta^2 \frac{\partial^2 V_x}{\partial Z^2} \right\},$$

$$\beta \text{Re} \left\{ V_x \frac{\partial V_z}{\partial X} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial Z} \right\} = - \frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial X^2} + \beta^2 \frac{\partial^2 V_z}{\partial Z^2},$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial X} + \frac{\partial V_z}{\partial Z} = 0,$$

$$V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \beta^2 \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}.$$

Эта система не учитывает влияния гравитационного поля.

Математический анализ задачи существенно упрощается при рассмотрении области канала, отстоящей достаточно далеко от входного сечения $z=0$: как можно показать, для области $z \geq a^2 u_0 / D_1$, где D_1 — коэффициент диффузии ионов растворяющегося металла, в исходной системе уравнений переноса могут быть опущены члены, содержащие вторые производные по координате Z . Кроме того, согласно условию (32), x -составляющая скорости может быть представлена в виде

$$v_x = \frac{\bar{i} M_1}{z_1 \rho^{(s)} F} V_x = \beta \varepsilon u_0 V_x,$$

где $\varepsilon = a \bar{i} M_1 / z_1 F \rho^{(s)} D_1$.

Границные условия к этой системе:

$$V_x = - (i/\bar{i}) = - W(Z) \quad \text{при } X = 1; \quad (33)$$

$$V_z = 0 \quad \text{при } X = \pm 1; \quad V_x = 0 \quad \text{при } X = -1; \quad (34)$$

$$P = P_0 = \frac{D_1 p_0}{\mu u_0^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial Z} = \Gamma_0 = \frac{a \gamma_0}{\mu} \quad \text{при } Z = 0; \quad (35)$$

$$C = 0 \quad \text{при } Z = 0; \quad (36)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X} = 0 \quad \text{при } X = -1; \quad (37)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{a i}{z_1 F D_1 c_0} \left(1 - \frac{M_1 c_0}{\rho^{(s)} F} C_s \right) \quad \text{при } X = 1. \quad (38)$$

Поскольку, согласно определению ¹⁸, плотность тока i связана с диффузионным потоком катионов M^{2+} соотношением

$$i_1^{(s)} = - D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_s = - \frac{i}{z_1 F} \left(1 - \frac{M_1 c_s}{\rho^{(s)} F} \right) = \frac{\rho^{(s)} D_1}{a M_1} V_x^{(s)} \left(1 - \frac{M_1 c_s}{\rho^{(s)} F} \right),$$

то условия (33) и (38) являются по существу идентичными и устанавливают связь между профилями скоростей и концентраций.

Параметр β обратно пропорционален числу Пекле и для многих систем, представляющих практический интерес, пренебрежимо мал по срав-

нению с единицей. Например, при течении чистой воды со средней скоростью 1 м/сек по каналу шириной 1 мм этот параметр имеет порядок 10^{-6} . По этой причине правомерно опустить в исходной системе уравнений переноса члены, содержащие параметр β , и записать эту систему в следующем упрощенном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{\partial^2 V_z}{\partial X^2}, \quad \frac{\partial V_x}{\partial X} + \frac{\partial V_z}{\partial Z} = 0, \\ V_x \frac{\partial C}{\partial X} + V_z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}. \end{aligned} \quad (39)$$

С целью дальнейшего упрощения задачи и получения решения в аналитической форме мы будем считать малым также и параметр ε .

Численное значение этого параметра существенно зависит от средней плотности анодного тока i . Так, в случае растворения двухвалентного железа при ширине межэлектродного зазора 1 мм для параметра ε справедливо соотношение $\varepsilon \approx 0,3i$, где плотность тока выражена в единицах A/cm^2 ; это означает, что при $i < 1 A/cm^2$ параметр ε действительно можно считать малым. Представив искомые функции в виде разложений

$$\begin{aligned} V_z &= V_x^{(0)} + \varepsilon V_x^{(1)} + \dots \\ V_z &= V_z^{(0)} + \varepsilon V_z^{(1)} + \dots \\ P &= P^{(0)} + \varepsilon P^{(1)} + \dots \\ C &= C^{(0)} + \varepsilon C^{(1)} + \dots \end{aligned}$$

и используя граничные условия (33) — (38), получим в нулевом приближении следующее решение гидродинамической задачи:

$$P^{(0)} = P_0^{(0)} + \Gamma_0^{(0)} Z, \quad V_x^{(0)} = 0, \quad V_z^{(0)} = -\frac{1}{2} \Gamma_0^{(0)} (1 - X^2), \quad (40)$$

где величины $P_0^{(0)}$ и $\Gamma_0^{(0)}$ представляют собой первые не равные нулю члены разложений

$$P_0 = P_0^{(0)} + \varepsilon P_0^{(1)} + \dots, \quad \Gamma_0 = \Gamma_0^{(0)} + \varepsilon \Gamma_0^{(1)} + \dots$$

Приравняв в уравнениях (39) и в граничных условиях (33) — (35) члены, линейные по параметру ε , получим

$$\begin{aligned} P^{(1)} &= P_0^{(1)} + \Gamma_0^{(1)} Z - \frac{3}{2} \int_0^Z d\xi \int_0^\xi W(\xi') d\xi', \\ V_x^{(1)} &= -\frac{1}{2} W(Z) \left(1 + \frac{3}{2} X - \frac{1}{2} X^3 \right), \\ V_z^{(1)} &= (1 - X^2) \left[\frac{3}{4} \int_0^Z W(\xi) d\xi - \frac{1}{2} \Gamma_0^{(1)} \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Из анализа выражений (41) следует, что по крайней мере при достаточно больших Z , существование нормальной составляющей гидродинамической скорости на поверхности анода приводит к ускорению потока в направлении Z .

В рамках принятых предположений поле концентраций описывается уравнениями

$$V_z^{(0)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial Z} - \frac{\partial^2 C^{(0)}}{\partial X^2} = 0, \quad (42)$$

$$V_z^{(0)} \frac{\partial C^{(1)}}{\partial Z} - \frac{\partial^2 C^{(1)}}{\partial X^2} = -V_x^{(1)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial X} - V_z^{(1)} \frac{\partial C^{(0)}}{\partial Z} \quad (43)$$

с граничными условиями

$$C^{(0)} = 0, \quad C^{(1)} = 0 \quad \text{при } Z = 0; \quad (44)$$

$$\frac{\partial C^{(0)}}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial C^{(1)}}{\partial X} = 0 \quad \text{при } X = -1; \quad (45)$$

$$\frac{\partial C^{(0)}}{\partial X} = J_0(Z), \quad \frac{\partial C^{(1)}}{\partial X} = -C_s^{(0)}(Z) \quad \text{при } X = 1, \quad (46)$$

где $J_0(Z) = a \bar{W}(Z) / z_1 F D_1 c_0$.

Функцию $J_0(Z)$ в общем случае нельзя считать малой, поскольку при любом фиксированном Z она пропорциональна произведению двух параметров, ϵ и $\rho^{(s)}/M_1 c_0$. Последний же, даже для весьма концентрированных растворов (1 моль/л и более), может существенно превышать единицу.

Краевые задачи, определяемые уравнениями (42) — (46), решаются стандартными методами математической физики. Однако решение получается очень громоздким, и вряд ли уместно здесь его приводить. Тем не менее представляется целесообразным проанализировать асимптотическое поведение профиля концентраций при больших значениях продольной координаты Z в условиях однородного распределения плотности тока на аноде ($J_0 = \text{const}$). Используя метод, предложенный в монографии⁴⁸, будем искать решение уравнения (42) в виде

$$C^{(0)} = A^{(0)}Z + B^{(0)}(X), \quad (47)$$

где $A^{(0)}$ и $B^{(0)}(X)$ — неизвестные константа и функция. Легко видеть, что с помощью выражения (47) невозможно удовлетворить первое граничное условие (44). По этой причине будем вместо (44) использовать другое граничное условие, а именно:

$$J_0 Z = \int_{-1}^1 C^{(0)} V_z^{(0)} dX. \quad (48)$$

Это условие означает, что в нулевом приближении по параметру ϵ количество катионов металла, поступающее в единицу времени внутрь канала в результате растворения его стенки, равно количеству катионов, переносимому потоком за то же время через заданное поперечное сечение.

Подставим выражение (47) в уравнение (42), проинтегрируем последнее дважды по X и используем граничные условия (45), (46) и (48). В результате получим:

$$C^{(0)} = \frac{1}{2} J_0 \left\{ -\frac{3}{\Gamma_0^{(0)}} Z + X + \frac{3}{4} X^2 \left(1 - \frac{1}{6} X^2 \right) - \frac{117}{280} \right\}. \quad (49)$$

Поскольку $\Gamma_0^{(0)} < 0$, то концентрация $C^{(0)}$ линейно возрастает с расстоянием от входа в канал.

Аналогичным образом может быть найдена поправка к концентрации, связанная с наличием нормальной составляющей гидродинамической скорости на поверхности анода. При больших значениях аргумента Z эту поправку можно искать в виде

$$C^{(1)} = A^{(1)}Z^2 + B^{(1)}(X)Z + G^{(1)}(X). \quad (50)$$

При этом вместо второго граничного условия (44) следует использовать условие

$$-C_s^{(0)}Z = \int_{-1}^1 (C^{(0)}V_z^{(1)} + C^{(1)}V_z^{(0)}) dX, \quad (51)$$

имеющее тот же физический смысл, что и условие (48), но записанное в более высоком, линейном приближении по параметру ε .

Простые, но громоздкие выкладки приводят к выражению

$$\begin{aligned} C^{(1)} = & -\frac{9}{4} \frac{J_0}{(\Gamma_0^{(0)})^2} Z^2 + \frac{3}{4} \frac{J_0}{\Gamma_0^{(0)}} Z \left\{ \frac{3}{4} X^2 \left(1 - \frac{1}{6} X^2 \right) + X - \frac{39}{280} \right\} + \\ & + \frac{1}{64} J_0 \left\{ -\frac{1}{8} X^8 + \frac{3}{2} X^6 - \frac{4}{5} X^5 - \frac{669}{140} X^4 - 12X^3 - \right. \\ & \left. - \frac{443}{70} X^2 + \frac{568}{35} X + \frac{519919}{333400} \right\}. \end{aligned} \quad (52)$$

Из этого выражения следует, что на достаточном удалении от входа в канал дополнительный конвективный перенос, индуцированный межфазным массообменом, приводит к уменьшению прианодной концентрации ионов растворяющегося металла. Этот факт проиллюстрирован

Рис. 3. Теоретические профили прианодной концентрации катионов растворяющегося металла вдали от входа в межэлектродный зазор при заданной плотности анодного тока: 1 — в предположении о прилипании жидкости к поверхности анода; 2 — с учетом нормальной составляющей гидродинамической скорости, индуцированной массообменом

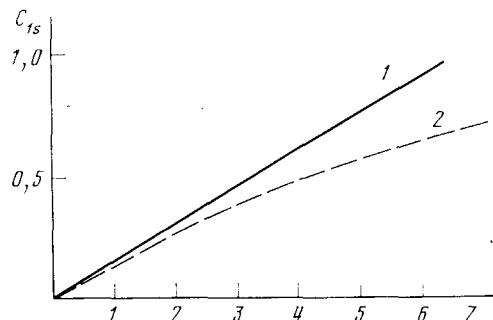


рис. 3, где штриховая линия соответствует решению задачи об ионном массопереносе с учетом вышеупомянутого конвективного потока.

Проведенный анализ подтверждает полученные в двух предыдущих разделах результаты для случая растворения поверхностей, равнодоступных в отношении массобмена. Из них следует важный практический вывод о возможности достижения более высоких плотностей тока в условиях, когда концентрация катионов растворяющегося металла не может по тем или иным причинам превышать определенного значения.

IV. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ГИДРОДИНАМИКУ В УСЛОВИЯХ МАССОПЕРЕНОСА К ПОВЕРХНОСТИ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКА

Диск, вращающийся в ламинарной жидкости, представляет собой типичный пример поверхности, равнодоступной в отношении массообмена. К таким поверхностям часто применяют диффузионную модель Нернста³⁵, которая позволяет получить простые и наглядные выражения для описания кинетики массопередачи. Однако во многих случаях эта модель оказывается не в состоянии отразить количественной стороны взаимодействия между процессами переноса массы и количества движения. Это происходит потому, что конвективный массоперенос, по существу отсутствующий в уравнениях, постулируемых этой моделью,

не только приводит к изменению зависимости толщины диффузионного слоя от транспортных свойств раствора, но и изменяет сам тип уравнений массопереноса. По этой причине были предприняты попытки разработать метод, который, с одной стороны, позволял бы корректно учитывать вклад конвективного массопереноса в результирующую скорость межфазного массобмена и, с другой стороны, мог бы быть использован для оценки точности результатов, даваемых моделью Нернста.

Уравнения гидродинамики для вращающегося диска с учетом массового потока, индуцированного массобменом, и переменных транспортных свойств сформулированы и решены для некоторых конкретных случаев в работах ^{10-13, 16, 43, 44, 49}. Наиболее общий метод решения, основанный на процедуре «сращивания» асимптотических разложений для поля скоростей, развит в работах ^{13, 16}. Ниже рассмотрено применение этого метода к случаю массообмена, лимитируемого сопротивлением конвективной диффузии в жидкой фазе при больших числах Шмидта.

Запишем уравнения Навье — Стокса в цилиндрической системе координат с полярной осью x , проходящей через центр диска. Свойство равнодоступности поверхности диска в диффузионном отношении позволяет считать плотность ρ и кинематическую вязкость ν раствора, зависящие от концентрации вещества, ответственного за массообмен, функциями только координаты x . Введем вместо x новую независимую переменную ζ , определяемую соотношением

$$\zeta = \sqrt{\omega} \int_0^x \frac{dx'}{\sqrt{\nu(x')}},$$

где ω — угловая скорость вращения диска. Представим распределения скоростей v_r , v_θ и v_x в виде

$$v_r = r\omega F(\zeta), \quad v_\theta = r\omega G(\zeta), \quad v_x = \sqrt{\nu\omega} H(\zeta).$$

Подставив эти выражения в систему уравнений Навье — Стокса, после простых преобразований получим ⁴⁹:

$$\begin{aligned} F^2 - G^2 + HF' - F'' &= F' \left(\ln \sqrt{\frac{\rho^2 \nu}{\rho_0^2 \nu_0}} \right)', \\ 2FG + HG' - G'' &= G' \left(\ln \sqrt{\frac{\rho^2 \nu}{\rho_0^2 \nu_0}} \right)', \\ 2F + H' &= -H \left(\ln \sqrt{\frac{\rho^2 \nu}{\rho_0^2 \nu_0}} \right)', \end{aligned} \quad (53)$$

где ρ_0 и ν_0 — значения плотности и вязкости вдали от диска (при $x \rightarrow \infty$); штрихами обозначены соответствующие производные по ζ . Поскольку уравнения переноса не содержат более высоких, чем первая, производных от функции $H(\zeta)$, то для определения этой функции достаточно только одного граничного условия. С учетом массового потока раствора при $x=0$, обусловленного движением центра масс жидкой фазы вследствие массообмена (см. уравнение (4)), граничные условия для функций F , G и H принимают вид

$$F(0) = 0, \quad G(0) = 1, \quad H(0) = -\sigma^s M \left(\frac{\partial c}{\partial \zeta} \right)_s \frac{1}{\rho^{(s)} - M c^{(s)}}, \quad (54)$$

$$F(\infty) = 0, \quad G(\infty) = 0. \quad (55)$$

Здесь $\sigma = (D/\nu_0)^{1/2}$, M и D — молекулярная масса и коэффициент диффу-

зии переносимого вещества, c — его локальная концентрация, индекс « s » относится к условиям на поверхности диска.

Границные условия (54) показывают, что для решения гидродинамической задачи необходимо знать распределение концентрации вблизи поверхности диска. В то же время уравнение конвективной диффузии, имеющее в случае стационарного режима массопереноса вид

$$(\mathbf{u}, \nabla c) = D \operatorname{div} \nabla c, \quad (56)$$

содержит гидродинамическую скорость \mathbf{v} , т. е. не может быть решено независимо от уравнений (53). Для нахождения совместного решения задачи о переносе массы и количества движения вблизи вращающегося диска необходимо поставить граничные условия для поля концентраций. Будем считать заданными значения концентрации на поверхности диска ($c^{(s)}$) и в глубине раствора (c_0). В случае больших чисел Шмидта ($Sc = v_0/D \gg 1$) уравнение (56) можно упростить, использовав условие малости параметра σ . Если этот параметр мал по сравнению с единицей, то, как можно показать⁴⁹, концентрация c зависит только от одной координаты ξ . При этом уравнение (56) принимает вид

$$H(\xi) \frac{dc}{d\xi} = \sigma^3 \frac{d^2 c}{d\xi^2},$$

откуда, с учетом вышеупомянутых граничных условий, находим:

$$c(\xi) = c^{(s)} - (c^{(s)} - c_0) \int_0^\xi \exp \left\{ \sigma^{-3} \int_0^{\xi'} H(\xi'') d\xi'' \right\} d\xi' / \int_0^\infty \exp \left\{ \sigma^{-3} \int_0^{\xi'} H(\xi'') d\xi'' \right\} d\xi'. \quad (57)$$

Определив из выражения (57) производную $(dc/d\xi)_s$, для третьего граничного условия (54) имеем:

$$H(0) = \frac{\sigma^3 (c^{(s)} - c_0) M}{\rho^{(s)} - M c^{(s)}} \left\{ \int_0^\infty \exp \left[\sigma^{-3} \int_0^{\xi'} H(\xi') d\xi' \right] d\xi' \right\}^{-1}. \quad (58)$$

Аналитическое решение системы уравнений (53) может быть получено методом «срашиваемых» асимптотических разложений, являющимся обобщением метода пограничного слоя и детально изложенным в монографии⁵⁰. Согласно этому методу, функции F , G и H ищутся в виде следующих разложений:

$$\begin{aligned} F &= F_0(\xi) + \sigma F_1(y) + \dots, \\ G &= G_0(\xi) + \sigma G_1(y) + \dots, \\ H &= H_0(\xi) + \sigma^2 H_1(y) + \dots, \end{aligned}$$

где $y = \xi/\sigma$, а функции F_0 , G_0 и H_0 представляют собой решение гидродинамической задачи в отсутствие массообмена, т. е. при $H(0) = 0$. При $\xi \ll 1$ эти функции определяются выражениями⁵¹:

$$F_0 = a\xi, \quad G_0 = 1 - b\xi, \quad H_0 = -a\xi^2, \quad a = 0,51, \quad b = 0,62.$$

Путем подстановки введенных выше разложений в уравнения (53) и приравнивания членов при одинаковых степенях σ нетрудно получить уравнения для функций F_1 , G_1 и H_1 . Эти функции должны удовлетворять следующим граничным условиям при $y = 0$:

$$F_1(0) = 0, \quad G_1(0) = 0, \quad H_1(0) = \frac{(a/3)^{1/3} M (c^{(s)} - c_0)}{\Gamma \left(\frac{4}{3} \right) (\rho^{(s)} - M c^{(s)})},$$

где $\Gamma(4/3)$ — гамма-функция. При $y \rightarrow \infty$ должны выполняться условия «срашивания»:

$$\begin{aligned}\lim_{y \rightarrow \infty} [F_0(\sigma y) + \sigma F_1(y)] &= a\zeta, \\ \lim_{y \rightarrow \infty} [G_0(\sigma y) + \sigma G_1(y)] &= 1 - b\zeta, \\ \lim_{y \rightarrow \infty} [H_0(\sigma y) + \sigma^2 H_1(y)] &= -a\zeta^2.\end{aligned}$$

Несложные математические выкладки дают следующий результат¹⁶: с точностью до членов порядка σ^2 функция $H(y)$ равна

$$H(y) = \sigma^2 \left\{ H_1(0) - 2a\rho_0 \int_0^y \int_0^{y'} \frac{\rho(y') \sqrt{v(y')}}{\rho(y'') \sqrt{v(y'')}} dy'' dy' \right\}. \quad (59)$$

Подстановка формулы (59) в выражение (57) дает решение задачи о конвективной массопередаче. Поскольку величина $H_1(0)$ пропорциональна разности $\Delta c = c^{(s)} - c_0$, т. е. движущей силе массопередачи, то, как следует из формул (57) и (59), в условиях интенсивного массообмена скорость массопередачи не является линейной функцией движущей силы. При не слишком больших значениях разности Δc диффузионный поток $j^{(s)} = -D(dc/dx)_s$ можно представить, используя формулы (57) и (59), в виде ряда по степеням Δc . В частном случае постоянных физических свойств ($\rho = \rho_0 = \text{const}$, $v = v_0 = \text{const}$) этот ряд имеет вид¹³:

$$j^{(s)} = \frac{(a/3)^{1/3}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} M D^{2/3} v_0^{-1/3} \sqrt{\omega} \Delta c \left(1 - \frac{0,57 M \Delta c}{\rho_0 - M c^{(s)}} + \dots \right).$$

Результирующая скорость массопередачи w определяется суммой вкладов диффузионного и конвективного механизмов массопереноса:

$$w = j^{(s)} + M c^{(s)} v_x^{(s)}.$$

Используя приведенные выше выражения для $j^{(s)}$ и $v_x^{(s)}$, получаем с точностью до членов, квадратичных по разности Δc :

$$w = 0,62 M D^{2/3} v_0^{-1/3} \sqrt{\omega} \Delta c \frac{\rho_0 - 0,57 M \Delta c}{\rho_0 - M c^{(s)}}. \quad (60)$$

В частном случае $c_0 = 0$ формула (60) принимает вид

$$w = 0,62 M D^{2/3} v_0^{-1/3} \sqrt{\omega} \Delta c \left(1 + 0,43 \frac{M \Delta c}{\rho_0} \right).$$

Как следует из формулы (60), наличие дополнительного конвективного движения, индуцированного массообменом, приводит при заданном значении движущей силы массопередачи Δc к увеличению скорости межфазного массообмена. Мера этого увеличения определяется отношением $(\rho_0 - 0,57 M \Delta c) / (\rho_0 - M c^{(s)})$.

V. ВЗАЙМОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА

В системах с массопереносом в многокомпонентных газовых смесях (например, при конденсации, испарении или ректификации) также могут возникать конвективные потоки, индуцированные массообменом. Такие потоки принято называть «степановскими»². При наличии степановских потоков существенно изменяется характер взаимодействия меж-

ду переносимыми компонентами газовых и паро-газовых смесей, так как это взаимодействие может осуществляться через посредство поля скоростей, модифицированного массообменом. Для иллюстрации этого эффекта мы рассмотрим многокомпонентную газовую фазу с компонентами, резко различающимися по своим молекулярным транспортным свойствам. Поскольку перенос всех компонентов такой системы осуществляется при идентичных гидродинамических условиях, то, получив количественную информацию о величине индивидуальных массовых потоков, можно в принципе установить однозначную корреляцию между эффективными коэффициентами массопереноса каждого из компонентов смеси и молекулярными свойствами всех остальных компонентов. Такая корреляция и является мерой взаимного влияния переносимых веществ⁵².

Рассмотрим процесс конденсации одного компонента из полностью развитого турбулентного потока трехкомпонентной идеальной газовой смеси на поверхности плоской твердой стенки. Молекулярные свойства конденсирующегося компонента будем обозначать индексом «1». Будем считать, что скорость конденсации целиком контролируется сопротивлением газовой фазы. Кроме того, будем предполагать, что поверхность пленки конденсата равнодоступна в отношении массопередачи и что процесс межфазного массообмена протекает стационарно, т. е. что концентрация каждого из компонентов газовой смеси на любом фиксированном расстоянии от поверхности пленки не зависит от времени. При этих условиях уравнение конвективного массопереноса для любого i -го компонента смеси будет иметь следующий вид:

$$\frac{d}{dx} \left(j_i - M_i D_t \frac{dc_i}{dx} \right) + M_i (v - V) \frac{dc_i}{dx} = 0; \quad i = 1, 2, 3. \quad (61)$$

Здесь j_i — молекулярно-диффузионный поток i -го компонента, M_i — его молекулярная масса, c_i — молярная концентрация, $D_t = D_t(x)$ — коэффициент турбулентной диффузии, $v = v(x)$ — усредненная по периоду турбулентных пульсаций скорость турбулентного потока, V — скорость поступательного движения поверхности пленки конденсата относительно твердой стенки, т. е. линейная скорость роста пленки конденсата. При этом координата x отсчитывается от поверхности пленки в сторону газовой фазы.

Связь между потоками j_i и градиентами концентраций c_i в случае идеальных смесей описывается известными уравнениями Стефана — Максвелла. В частном случае, когда один из инертных, т. е. неконденсирующихся, компонентов смеси (например, компонент 3) присутствует в избыточной концентрации и можно считать выполненными условия $c_1 \ll c_3$ и $c_2 \ll c_3$, прямое диффузионное взаимодействие между компонентами 1 и 2, определяемое законами термодинамики необратимых процессов, отсутствует. В этом случае для потоков j_1 и j_2 справедливы простые выражения, соответствующие первому закону Фика:

$$j_1 = -D_{13} M_1 \frac{dc_1}{dx}, \quad j_2 = -D_{23} M_2 \frac{dc_2}{dx}.$$

Здесь D_{13} и D_{23} — коэффициенты взаимной молекулярной диффузии в соответствующих бинарных смесях.

Будем в дальнейшем рассматривать упомянутый частный случай избытка одного из инертных компонентов смеси и предполагать, что массоперенос компонентов 1 и 2 происходит в турбулентном диффузионном пограничном слое $0 \leq x \leq d$, за пределами которого концентрации пере-

носимых компонентов распределены однородно:

$$c_1 = c_1^{(0)}, \quad c_2 = c_2^{(0)} \quad \text{при } x \geq d. \quad (62)$$

На поверхности пленки конденсата полный массовый поток конденсирующегося компонента должен быть равен скорости межфазного маскообмена. Если последнюю обозначить через I и считать потоки, направленные от поверхности пленки в сторону газовой фазы, положительными, то граничное условие для компонента 1 при $x=0$ будет иметь вид:

$$\frac{1}{M_1} j_1^{(s)} + c_1^{(s)} (v^{(s)} - V) = -I, \quad (63)$$

где индекс « s » относится, как и прежде, к величинам на границе раздела жидкость — газ. Аналогичным образом формулируется граничное условие для инертного компонента 2:

$$\frac{1}{M_2} j_2^{(s)} + c_2^{(s)} (v^{(s)} - V) = 0. \quad (64)$$

Скорость конвективного массопереноса, осуществляемого стефановским потоком, определяется приведенным выше выражением (4):

$$v^{(s)} = V + \frac{j_1^{(s)}}{\rho^{(s)} - M_1 c_1^{(s)}}.$$

С учетом соотношений (63) и (64) получаем следующие граничные условия для диффузионных потоков:

$$j_1^{(s)} = -M_1 I \left(1 - \frac{M_1 c_1^{(s)}}{\rho^{(s)}} \right), \quad (65)$$

$$j_2^{(s)} = \frac{M_1 M_2 c_2^{(s)}}{\rho^{(s)}} I. \quad (66)$$

Заметим, что, согласно выражению (66), диффузионный поток инертного компонента на межфазной границе отличен от нуля. Физическая причина этого факта состоит в существовании отличной от нуля нормальной составляющей скорости движения центра масс газовой смеси на межфазной границе: эта составляющая, в случае непроницаемости поверхности пленки для инертного компонента, вызывает диффузию этого компонента в сторону от поверхности.

Для анализа уравнений (61) необходимо уточнить форму зависимости $D_s(x)$. Согласно общим теоретическим представлениям⁵³ и имеющимся в литературе (см., например,⁵⁴⁻⁵⁸) экспериментальным данным по явлениям переноса в турбулентных потоках, интенсивность конвективного массопереноса, осуществляемого турбулентными пульсациями поля скоростей, ослабевает с уменьшением расстояния от твердой межфазной границы приблизительно по степенному закону с показателем степени, заключенным в интервале от 3 до 4. В случае подвижных границ раздела (жидкость — газ и жидкость — жидкость) эффект затухания турбулентных пульсаций выражен значительно слабее: роль стабилизирующего фактора, способствующего затуханию, в этом случае играет межфазное поверхностное натяжение. Экспериментальные данные⁵⁹⁻⁶² свидетельствуют о том, что уменьшение эффективного коэффициента турбулентной диффузии с приближением к подвижной межфазной границе, так же как и в случае твердой стенки, происходит по степенному закону, но с меньшим показателем степени (приблизительно рав-

ным двум). Принимая во внимание то обстоятельство³⁶, что за пределами вязкого гидродинамического подслоя толщины δ_0 (в области $x > \delta_0 \approx \approx v/u^*$, где u^* — характеристическая скорость турбулентных пульсаций в направлении, перпендикулярном к межфазной границе) должно выполняться соотношение $D_t(x) \sim x$, можно записать для $D_t(x)$ следующую интерполяционную формулу:

$$D_t(x) = \frac{\kappa_1 u^* x^n}{x^{n-1} + \kappa_2 \delta_0^{n-1}}, \quad (67)$$

где κ_1 , κ_2 и n — эмпирические константы.

Оценка относительного вклада членов уравнения (61), ответственных за различные механизмы переноса, показывает, что в слое, непосредственно прилегающем к поверхности пленки и имеющем толщину δ_i , определяемую соотношением

$$D_{i3} = D_t(\delta_i) = \frac{\kappa_1 u^* \delta_i^n}{\delta_i^{n-1} + \kappa_2 \delta_0^{n-1}}, \quad (68)$$

турбулентный массоперенос не играет существенной роли, а скорость конвективного переноса, осуществляемого усредненным полем скоростей в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки, может с хорошей степенью точности быть аппроксимирована скоростью стефановского потока (4). Таким образом, в пределах области $0 \leq x \leq \delta_i$ уравнения массопереноса (61) могут быть существенно упрощены и представлены в виде

$$\frac{d}{dx} \left(j_i + \frac{M_i c_i j_1^{(s)}}{\rho^{(s)} - M_1 c_1^{(s)}} \right) = 0; \quad i = 1, 2.$$

С учетом граничных условий (65) и (66) первый интеграл этих уравнений имеет вид

$$\frac{d c_i}{d x} = \frac{M_1 I}{M_i D_{i3}} \left(\delta_{i1} - \frac{M_i c_i}{\rho^{(s)}} \right),$$

где δ_{i1} — символ Кронекера. Последующее интегрирование приводит к выражению

$$c_i = \frac{1}{M_i} \rho^{(s)} \delta_{i1} + A_1^{(i)} \exp \left(- \frac{M_1 I x}{\rho^{(s)} D_{i3}} \right); \quad i = 1, 2, \quad (69)$$

где $A_1^{(i)}$ — постоянные интегрирования.

В областях $\delta_i \leq x \leq d$ молекулярная диффузия не играет роли, а конвективный массоперенос осуществляется в основном турбулентными пульсациями, поэтому уравнения переноса (61) могут быть аппроксимированы следующим образом:

$$\frac{d}{dx} \left\{ D_t(x) \frac{d c_i}{d x} \right\} = 0; \quad i = 1, 2.$$

С учетом формулы (68) и граничных условий (62) для областей $\delta_i \leq x \leq d$ получаются следующие профили концентраций:

$$c_i = c_i^{(0)} + \frac{A_2^{(i)}}{\kappa_1 u^*} \left\{ \ln \left(\frac{x}{d} \right) + \frac{\kappa_2 \delta_0^{n-1}}{n-1} \left(\frac{1}{d^{n-1}} - \frac{1}{x^{n-1}} \right) \right\}, \quad (70)$$

где $A_2^{(i)}$ — произвольные постоянные, которые могут быть найдены из

условий гладкого смыкания профилей (69) и (70) при $x=\delta_i$:

$$\left(\frac{dc_i}{dx}\right)_{\delta_i=0} = \left(\frac{dc_i}{dx}\right)_{\delta_i=0}, \quad (c_i)_{\delta_i=0} = (c_i)_{\delta_i=0}.$$

Простые расчеты дают следующий результат:

$$A_1^{(s)} = \left(c_1^{(0)} - \rho^{(s)} \frac{\delta_{i1}}{M_i} \right) \exp \left(\frac{M_1 I \delta_1}{\rho^{(s)} D_{13}} \right) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{M_1 I}{\rho^{(s)} \chi_1 u^*} \left[\ln \left(\frac{\delta_i}{d} \right) - \frac{\chi_2 \delta_0^{n-1}}{n-1} \left(\frac{1}{\delta_i^{n-1}} - \frac{1}{d^{n-1}} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (71)$$

Из выражений (69) и (71) может быть получена связь между скоростью конденсации I и концентрацией конденсирующегося компонента на поверхности пленки $c_1^{(s)}$ (для того чтобы шел процесс конденсации, эта концентрация должна быть равна концентрации насыщения):

$$\frac{c_1^{(s)} - \rho^{(s)} / M_1}{c_1^{(0)} - \rho^{(s)} / M_1} = \exp \left(\frac{M_1 I \delta_1}{\rho^{(s)} D_{13}} \right) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{M_1 I}{\rho^{(s)} \chi_1 u^*} \left[\ln \left(\frac{\delta_1}{d} \right) - \frac{\chi_2 \delta_0^{n-1}}{n-1} \left(\frac{1}{\delta_1^{n-1}} - \frac{1}{d^{n-1}} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (72)$$

При одинаковых молекулярных массах всех компонентов смеси и при $\delta_1 = d$ (т. е. в рамках пленочной модели) формула (72) переходит в известную формулу Стефана² для скорости конденсации в присутствии неконденсирующихся газов.

Характер «гидродинамического» взаимодействия между компонентами 1 и 2 можно проанализировать, сопоставив между собой поверхностные (при $x=0$) значения концентрации инертного компонента 2 при наличии и в отсутствие конденсации. Согласно формулам (69) и (71), поверхностная концентрация компонента 2 равна

$$c_2^{(s)} = c_2^{(0)} \exp \left(\frac{M_1 I \delta_2}{\rho^{(s)} D_{23}} \right) \cdot \left\{ 1 + \frac{M_1 I}{\rho^{(s)} \chi_1 u^*} \left[\ln \left(\frac{\delta_2}{d} \right) - \frac{\chi_2 \delta_0^{n-1}}{n-1} \left(\frac{1}{\delta_2^{n-1}} - \frac{1}{d^{n-1}} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (73)$$

и резко возрастает с увеличением скорости конденсации (в отсутствие конденсации, т. е. при $I=0$, профиль концентраций $c_2(x)$ был бы полностью однородным). При этом, как следует из формул (72) и (73), движущая сила переноса компонента 2 от поверхности пленки в глубину газовой фазы (пропорциональная разности $c_2^{(s)} - c_2^{(0)}$) существенно зависит от молекулярных транспортных свойств конденсирующегося компонента 1. Характер этой зависимости можно проанализировать на примере конденсации этанола из паро-воздушной смеси, образующейся при конвективной сушке одного из полимеров — карбоксиметилцеллюлозы. В состав смеси в качестве основных компонентов входят этанол ($C_1^{(0)} = 0,1$), кислород ($C_2^{(0)} = 0,1$), азот ($C_3^{(0)} = 0,8$). Концентрации $C_i^{(0)}$ выражены в мольных долях. Конденсация осуществляется на поверхности, имеющей температуру 20°C . Этой температуре соответствует концентрация насыщения $C_1^{(s)} = 0,058$ при атмосферном давлении⁶³.

Число Рейнольдса Re для потока паро-газовой смеси равно 10^4 при средней линейной скорости $u_0 = 10 \text{ м/сек}$. Коэффициенты взаимной диффузии компонентов смеси равны ($\text{м}^2/\text{сек}$): $D_{13} = 0,10 \cdot 10^{-4}$; $D_{23} = 0,15 \cdot 10^{-4}$; $D_{12} = 0,10 \cdot 10^{-4}$. Расчет скорости конденсации I и разностей $c_2^{(s)} - c_2^{(0)}$

ТАБЛИЦА 3

Зависимость кинетических характеристик процесса переноса инертного компонента от коэффициента молекулярной диффузии конденсирующегося компонента

D_{13} , см ² /сек	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
$I \cdot 10^4$, кг·моль/м ² ·сек	4,8	5,5	6,0	6,3	6,3
$c_2^{(s)} \cdot 10^3$, кг·моль/м ³	4,73	4,77	4,80	4,82	4,84
$(c_2^{(s)} - c_2^{(0)}) \cdot 10^3$, кг·моль/м ³	0,27	0,31	0,34	0,36	0,38

проводили по уравнениям (72) и (73) применительно к выбранной реальной смеси и четырем гипотетическим смесям. Отличие последних от реальной смеси состояло только в том, что коэффициенту D_{13} придавали условные значения 0,06; 0,08; 0,12 и 0,14 см²/сек. Числа Шмидта во всех случаях имели величину порядка единицы (от 1 до 2,5). Параметр n при расчетах полагали равным 2.

В табл. 3 представлены рассчитанные значения скорости конденсации I , концентрации $c_2^{(s)}$ и движущей силы массопереноса $c_2^{(s)} - c_2^{(0)}$.

Как видно из табл. 3, разность $c_2^{(s)} - c_2^{(0)}$ возрастает с ростом величины коэффициента диффузии D_{13} приблизительно по линейному закону.

VI. ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

В практике катодного выделения металлов (в гальванотехнике, при разработке электрохимических преобразователей информации и т. п.) часто бывает необходимо предсказать величину предельного диффузионного тока по разряжающимся катионам металла. Кроме того, такой расчет представляет интерес с точки зрения расшифровки механизма электрохимического выделения металла: в этом случае должны быть сопоставлены значения предельного тока, рассчитанные для предполагаемого механизма и измеренные в опытах. Аналогичный расчет необходим также и для определения концентрационной зависимости коэффициента диффузии при известном механизме электрохимической реакции.

При плотностях диффузионного тока, близких к предельной, локальные значения вязкости и плотности раствора, а также ионных коэффициентов диффузии вблизи поверхности катода, в диффузионном пограничном слое, соответствуют условиям ионного массопереноса в бесконечно разбавленных растворах. По мере же удаления от поверхности катода локальные коэффициенты переноса и физические свойства раствора могут, особенно в концентрированных растворах, существенно отличаться от приэлектродных значений, что должно отражаться на профилях ионных концентраций и электрического потенциала вблизи электрода, а также на величине предельного диффузионного тока.

В работе⁴⁹ произведен численный расчет предельного тока для случая электрохимического осаждения меди из раствора сульфата меди с учетом эмпирической концентрационной зависимости коэффициента диффузии соли. В работе⁶⁴ при теоретическом рассмотрении того же процесса, но в нестационарных условиях, постулирована линейная зависимость коэффициента диффузии от концентрации. В результате проведенных вычислений оказалось, что теоретические приэлектродные профили концентраций значительно лучше согласуются с экспериментальными профилями, найденными оптическим методом, чем зависимости, описываемые известным уравнением Санда⁶⁵.

С целью вывода аналитической зависимости, которая позволяла бы осуществлять более детальное сравнение теории с экспериментальными данными и использовать такое уравнение для получения информации об эффективных коэффициентах переноса в концентрированных растворах электролитов, целесообразно рассмотреть задачу об ионном массопереносе к вращающемуся дисковому электроду (в этом случае задача имеет одномерную геометрию) с возможно более общей формой концентрационной зависимости транспортных свойств раствора. Как показано в работах⁶⁶⁻⁶⁸, на основании анализа имеющихся экспериментальных данных для вязкости ν , плотности ρ и коэффициента активности соли g могут быть постулированы следующие зависимости:

$$\nu = \nu^s \exp \left[\frac{n}{c_2^{(0)}} (c_1 - c_1^{(s)}) \right], \quad \rho = \rho^s \exp \left[\frac{m}{c_2^{(0)}} (c_1 - c_1^{(s)}) \right],$$

$$g = g^s \exp \left[- \frac{k}{c_2^0} (c_1 - c_1^{(s)}) \right]. \quad (74)$$

Здесь $c_2^{(0)}$ — объемная концентрация анионов соли, c_1 — локальная концентрация катионов, индекс « s » относится к условиям на межфазной границе, n , m и k — положительные эмпирические константы.

В работе¹⁸ выведены уравнения и граничные условия, описывающие перенос катионов вблизи поверхности вращающегося диска в условиях растворения металла в концентрированном растворе собственной соли (например, железа в растворе FeCl_2). Задача о массопереносе катионов, сопровождающем процесс катодного выделения металла из раствора бинарного электролита, формулируется аналогичным образом, с той лишь разницей, что при этом изменяется направление массового потока переносимых частиц⁶⁷. Если обозначить через i плотность катодного тока и считать, что $i < 0$, то уравнение переноса катионов будет иметь вид

$$(v - V) \frac{dc_1}{dy} - \frac{D_{\text{зф}} i (M_1 D_1 - M_2 D_2)}{(z_1 - z_2) F D_1 D_2} \frac{d}{dy} \left(\frac{c_1}{\rho} \right) = \frac{D_{\text{зф}} M_3 v_0^{1/2} V \bar{\omega}}{D_1^{1/2}} \frac{d}{dy} \left(\frac{c g}{\rho \sqrt{v}} \frac{dc_1}{dy} \right). \quad (75)$$

Здесь v — нормальная к поверхности диска составляющая скорости движения жидкости; y — безразмерное расстояние от поверхности диска, отнесенное к эффективной толщине диффузионного пограничного слоя; V — линейная скорость роста толщины осаждаемого слоя металла; c — суммарная молярная концентрация раствора (индекс «3», как и прежде, относится к молекулам растворителя); D_1 и D_2 — ионные коэффициенты диффузии в бесконечно разбавленном растворе.

Граничные условия к этому уравнению таковы:

$$\frac{dc_1}{dy} = \frac{z_2 i p^s \sqrt{v^s}}{z_1 (z_1 - z_2) F V \bar{\omega} D_1^{1/2} M_3 c^{(s)} g^{(s)}} \text{ при } y = 0; \quad (76)$$

$$c_1 = - \frac{z_2}{z_1} c_2^{(0)} \text{ при } y = \infty. \quad (77)$$

Интегрирование уравнения (75) с граничными условиями (76), (77) можно провести в аналитической форме методом разложения профиля концентраций в ряд по степеням расстояния y . Дополнительное условие $c_1 = 0$ при $y = 0$ позволяет получить выражение для предельного диффузионного тока $i_{\text{пр}}$. Это выражение имеет следующий вид⁶⁶:

$$i_{\text{пр}} = i_{\text{пр}}^{(0)} L, \quad (78)$$

где $i_{\text{пр}}^{(0)}$ — величина предельного тока электрохимического выделения металла, вычисленная без учета концентрационной зависимости физи-

ческих свойств раствора:

$$i_{np}^{(0)} = z_1 FD_1 \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) \frac{c_1^{(0)} V^{\omega}}{1,61 D_{\phi}^{1/s} v_0^{1/s}}.$$

Коэффициент L определяется выражением

$$L = \left\{ 1 + [0,418m + 0,089n + 0,258k + 0,281B] \frac{z_2}{z_1} \right\} \cdot \left(\frac{v_0 \rho_0}{v^s \rho^s} \right)^{1/s}, \quad (79)$$

где

$$B = \sqrt{\frac{v^s}{v_0} \frac{(z_1 M_2 - z_2 M_1) c_2^{(0)}}{(z_1 - z_2) \rho^s}} \quad (80)$$

Из уравнения (79) видно, что при $m=n=k=0$ коэффициент L не равен нулю, а вносит поправку к $i_{np}^{(0)}$, не зависящую от концентрационных изменений физических свойств раствора и возникшую в результате более точного решения уравнения конвективной диффузии, с учетом членов, квадратичных по движущей силе ионного массопереноса.

В связи с тем, что одним из наиболее важных направлений в современной химической и электрохимической технологии является разработка теоретических основ явлений переноса, протекающих в сильно неравновесных системах с массовыми и тепловыми потоками, не являющимися линейными функциями соответствующих движущих сил, приобретает несомненную актуальность строгая и последовательная математическая теория процессов интенсивного массообмена. На основании примеров, рассмотренных в настоящем обзоре, можно составить представление об областях науки и техники, в которых эффекты взаимодействия между процессами переноса массы и количества движения играют наиболее существенную роль, и о величине этих эффектов. Кроме того, приведенные примеры демонстрируют беспомощность и несостоятельность традиционной теории конвективной диффузии, разработанной в свое время для систем с малыми скоростями межфазного массообмена, при описании систем, в которых гидродинамические условия не являются внешним фактором, а устанавливаются под действием технологического режима процесса массопередачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stefan, Ann. Phys., 17, 550 (1882); 41, 725 (1890).
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
3. Дж. Гирифельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд. иностр. лит., М., 1961.
4. Дж. С. Слэттери, Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах, «Энергия», М., 1978.
5. W. E. Ranz, Ph. F. Dickson, Industr. Engng. Chem. Fundamentals, 4, 345 (1965).
6. J. L. Duda, J. S. Vrentas, Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 395 (1971).
7. J. Y. Parlange, Acta Mech., 18, 157 (1973).
8. W. S. Chang, Int. J. Heat Mass Transfer, 16, 2275, 2283, 2290 (1973).
9. Б. И. Броунштейн, Г. А. Фишбейн, Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах, «Химия», Л., 1977.
10. D. R. Olander, Int. J. Heat Mass Transfer, 5, 765 (1962).
11. A. S. Emanuel, D. R. Olander, Там же, 7, 539 (1964).
12. R. Unaahabokha, A. W. Nienow, J. W. Mullin, Chem. Eng. Sci., 26, 357 (1971).
13. А. М. Головин, Н. М. Рубинина, В. М. Хохрин, Теор. основы хим. технол., 5, 651 (1971).
14. Б. Н. Кабанов, В. Д. Кащеев, А. Д. Давыдов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 669 (1971).
15. А. Е. Де Барр, Д. А. Оливер, Электрохимическая обработка, «Машиностроение», М., 1973.

16. В. С. Крылов, В. Н. Малиенко, Электрохимия, 9, 3 (1973).
17. J. A. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, Chapman and Hall, London, 1974.
18. В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, Е. Козак, Электрохимия, 11, 1155 (1975).
19. J. Bannard, J. Appl. Electrochem., 7, 1 (1977).
20. Ю. С. Волков, И. И. Мороз, Электронная обработка материалов, 1965, № 5—6, 59.
21. А. Л. Крылов, ДАН СССР, 178, 321 (1968).
22. R. H. Nilson, Y. G. Tsuei, J. Appl. Mech., Trans. ASME, Ser. E, N 1, 54 (1976).
23. П. Я. Полубаринова-Кочина, Теория движения грунтовых вод, Гостехиздат, М., 1952.
24. J. Kozak, Arch. budowy maszyn, 14, 239 (1967).
25. А. Л. Крылов, В. Г. Шустер, Р. Д. Эйдельман, Электронная обработка материалов, 1969, № 3, 21.
26. D. E. Collett, R. C. Hewson-Browne, D. W. Windle, J. Engng. Maths., 4, 29 (1970).
27. R. C. Hewson-Browne, Там же, 5, 233 (1971).
28. А. Л. Крылов, Н. И. Гавриленко, Электронная обработка материалов, 1972, № 6, 13.
29. J. M. Fitz-Gerald, J. A. McGeough, J. Inst. Math. Applic., 5, 387 (1969).
30. J. M. Fitz-Gerald, J. A. McGeough, L. McL. Marsh, Там же, 5, 409 (1969).
31. В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, Тр. Всесоюзн. совещ. по электрохимии, Изд. ВИНИТИ, М., 1974, стр. 216.
32. В. С. Крылов, в сб. Размерная электрохимическая обработка деталей машин, Изд. Тульского политехнического ин-та, Тула, 1975, стр. 15.
33. В. С. Крылов, Электрохимия, 12, 843 (1976).
34. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, Изд-во иностр. лит., М., 1963.
35. W. Nernst, Z. phys. Chem., 2, 613 (1888).
36. Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, «Наука», М., 1969.
37. В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, В. Н. Малиенко, Электрохимия, 8, 1461 (1972).
38. В. С. Крылов, Электронная обработка материалов, 1976, № 4, 10.
39. В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, Защита металлов, 13, 90 (1977).
40. В. С. Крылов, Электрохимия, 13, 103 (1977).
41. L. Onsager, App. N. Y. Acad. Sci., 46, 241 (1945).
42. S. W. Yuan, A. B. Finkelstein, J. Heat Transfer, Trans. ASME, Ser. C, 78, 719 (1956).
43. E. M. Sparrow, J. L. Gregg, Там же, 82, 294 (1960).
44. D. R. Olander, Там же, 84, 185 (1962).
45. С. У. Юань, в сб. Турбулентные течения и теплопередача, ред. Линь Цзя-цзяо, Изд. иностр. лит., М., 1963, стр. 468.
46. S. M. Ross, J. Fluid Mech., 63, 157 (1974).
47. В. С. Крылов, Г. Р. Энгельгардт, Ю. Н. Петров, Электронная обработка материалов, 1978, № 1, 20.
48. Р. Беро, В. Стюарт, Е. Лайтфут, Явления переноса, «Химия», М., 1974.
49. J. Newman, L. Hsueh, Electrochim. Acta, 12, 417 (1967).
50. М. Ван-Дайк, Методы возмущений в механике жидкости, «Мир», М., 1967.
51. Т. Картман, Z. angew. Math. und Mech., 1, 233 (1921).
52. В. С. Крылов, В. Е. Богословский, Н. Н. Михневич, Ж. прикл. химии, 49, 1769 (1976).
53. B. A. Kader, A. M. Yaglom, Int. J. Heat Mass Transfer, 15, 2329 (1972).
54. P. Harriott, R. M. Hamilton, Chem. Eng. Sci., 20, 1073, (1965).
55. D. W. Hubbard, E. N. Lightfoot, Industr. Engng. Chem. Fundamentals, 5, 370 (1966).
56. I. S. Son, T. J. Hanratty, A. I. Ch. E. Journal, 13, 689 (1967).
57. А. А. Гужман, Б. А. Кадер, Теор. основы хим. технологии, 3, 216 (1969).
58. K. K. Sirkar, T. J. Hanratty, Industr. Engng. Chem. Fundamentals, 8, 189 (1969).
59. И. А. Гильденблат, А. Л. Лашаков, С. А. Крашенинников, А. И. Родионов. Теор. основы хим. технологии, 3, 305 (1969).
60. И. А. Гильденблат, А. И. Родионов, А. Л. Лашаков, Там же, 3, 344 (1969).
61. Г. Н. Черных, В. А. Малюсов, Н. А. Малафеев, Там же, 3, 776 (1969).
62. И. А. Гильденблат, А. И. Родионов, Б. И. Демченко, Там же, 6, 10 (1972).
63. В. Н. Стабников, Перегонка и ректификация спирта, Пищепромиздат, М., 1962.
64. F. R. McLarnon, R. H. Muller, C. W. Tobias, Electrochim. Acta, 21, 101 (1976).
65. H. J. S. Sand, Z. phys. Chem., 35, 641 (1900).
66. А. Д. Давыдов, Г. Р. Энгельгардт, В. С. Крылов, Электрохимия, 13, 458 (1977).
67. Г. Р. Энгельгардт, В. С. Крылов, А. Д. Давыдов, Защита металлов, 13, 606 (1977).
68. Г. Р. Энгельгардт, А. Д. Давыдов, В. С. Крылов, Электрохимия, 14, 812 (1978).