

*З позиції процесів перенесення маси та термохімічної кінетики вирішено зв'язану задачу руху заряджених часток в електрохімічних комірках під час електролізу розплавлених солей. Модель описує процеси дифузії часток в обсязі розплаву від межі «розплав-електрод» до зони фазового переходу та від зони фазового переходу в обсяг електрода*

*Ключові слова: електроліз, розплавлені солі, перенесення маси, рух заряджених часток, зв'язана задача*

*С позиции процессов массопереноса и термохимической кинетики решена связанная задача движения заряженных частиц в электрохимических ячейках при электролизе расплавленных солей. Модель описывает процессы диффузии частиц в объеме расплава от границы «расплав-электрод» до зоны фазового перехода и от зоны фазового перехода в объем электрода*

*Ключевые слова: электролиз, расплавленные соли, массоперенос, движение заряженных частиц, связанная задача*

# ПЕРЕНЕСЕННЯ МАСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОМІРКАХ ПІД ЧАС ЕЛЕКТРОЛІЗУ РОЗПЛАВЛЕНИХ СОЛЕЙ

**В.О. Скачков**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (0612) 223-83-10

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

**С.А. Воденніков**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*\*

Контактний тел.: (0612) 223-82-03.

E-mail: mf@zgia.zp.ua

**В.І. Іванов**

Старший викладач\*

Контактний тел.: (0612) 223-83-24.

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

**Ю.В. Мосейко**

Кандидат педагогічних наук, доцент\*\*

Контактний тел.: (0612) 223-82-50

E-mail: colourmet@zgia.zp.ua

\*Кафедра металургії кольорових металів

\*\*Кафедра металургії чорних металів

Запорізька державна інженерна академія  
пр. Леніна, 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

## 1. Вступ

Одержання чистого кристалічного металу за допомогою електролізу розплавлених солей, що супроводжується інтенсивним перенесенням маси, має широке практичне застосування.

Питання перенесення маси в обсязі розплавлених солей за дією електричного потенціалу та примушеної конвекції під час їх електролізу розглядаються в роботах [1-4]. У роботі [5] пропонується система рівнянь, які описують розподіл концентрації заряджених часток за обсягом розплаву в умовах несталого процесу електролізу.

Вроботах [4,6] розглянуто процеси, що відбуваються у зонах, які безпосередньо прилягають до електродів. Про розподіл часток, що утворюються на поверхні електродів, за їх обсягом з можливістю формування нової фази, описано у роботі [8].

Роботи, які вище наведено, присвячені вирішенню окремих задач, пов'язаних з електролізом розплавлених солей.

## 2. Постановка завдання

Актуальною є постановка задачі, що зв'язує у єдине ціле як перенесення маси часток за обсягом розплаву та явища на межі «розплав-електрод», так і перенесення маси часток за обсягом електродів з можливістю утворення нової фази, а також рух фронту зазначеної фази.

## 3. Основна частина досліджень

Перенесення маси електролітно-активних часток в обсязі розплавлених солей може бути описаним рівнянням [5]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{z_i \cdot F \cdot D_i}{R \cdot T} \cdot \nabla(C_i \cdot \Delta \phi) - \bar{\nu} \cdot \nabla C_i, \quad (1)$$

де  $C_i$ ,  $D_i$ ,  $z_i$  – концентрація, коефіцієнт дифузії та заряд часток  $i$ -го сорту відповідно;  $F$  – число

Фарадея;  $R$  – універсальна газова постійна;  $\tau$ ,  $T$  – тривалість і температура процесу електролізу відповідно;  $\Delta\phi$  – градієнт потенціалу;  $\bar{v}$  – швидкість руху гідродинамічного потоку.

У разі, якщо електроліз реалізується за нормаллю до електродів загальне рівняння перенесення маси часток (1) можна подати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{z_i \cdot F \cdot D_i}{R \cdot T} \frac{\partial(C_i \cdot \Delta\phi)}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (2)$$

де  $x$  – координата, що є перпендикулярною до площини електродів.

За постійним значенням градієнта потенціалу  $\Delta\phi$  рівняння (1) має вигляд

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left( \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot \Delta\phi}{R \cdot T} - \bar{v} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (3)$$

У разі, коли режим є таким, що встановився, рівняння (3) можна записати як

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left( \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot \Delta\phi}{R \cdot T} - \frac{\bar{v}}{D_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

Значення концентрації часток  $i$ -го сорту в центральній частині електролізної комірки повинне задовольняти умові:

$$C_i|_{x=0} = C_i^0. \quad (5)$$

Тоді вирішення рівняння (4) з урахуванням умови (5) матиме вигляд

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[ \left( \frac{\bar{v}}{D_i} - \frac{z_i \cdot F \cdot \Delta\phi}{R \cdot T} \right) \cdot x \right]. \quad (6)$$

Рівняння (6) описує процес перенесення заряджених часток  $i$ -го сорту в обсязі електролізної комірки для стаціонарних умов за постійного градієнта потенціалу  $\Delta\phi$ .

На поверхні електродів реалізується процес утворення атомів  $i$ -го сорту зі швидкістю  $V_i^0$ :

$$V_i^0 = \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = k \cdot C_i^0, \quad (7)$$

де  $k$  – константа швидкості розряду часток  $i$ -го сорту;  $C_i^0$  – концентрація часток  $i$ -го сорту на поверхні електрода.

Частки  $i$ -го сорту, що утворюються, дифундують до обсягу електрода та по досягненні деякої межової концентрації  $C_{i,ф}^0$  утворюють нову фазу  $i$ -го сорту.

У межах нової фази рівняння дифузійного перенесення маси для плоского електрода має вигляд [7]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i' \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (8)$$

де  $D_i'$  – коефіцієнт дифузії часток  $i$ -го сорту в матеріалі електрода.

Крайові умови для рівняння (8) можна записати

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial \tau} \right|_{x=0} = V_i^0; \quad (9)$$

$$C_i|_{x=0} = C_i^0; \quad (10)$$

$$C_i|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (11)$$

За межею фазового переходу рівняння перенесення часток  $i$ -го сорту можна подати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = n \cdot D_i^0 \cdot \frac{C_i^{n-1}}{(C_i^0)^n} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i^0 \cdot \frac{C_i^n}{(C_i^0)^n} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (12)$$

де  $C_i, C_i^0$  – поточне та базове значення концентрації часток  $i$ -го сорту в обсязі матеріалу електрода відповідно;  $n$  – дослідний коефіцієнт;  $D_i^0$  – коефіцієнт дифузії, який визначають за концентрації  $C_i^0$ .

Вирішення рівняння (8) має вигляд:

$$C_i = f(x) \cdot \exp(\alpha \cdot \tau), \quad (13)$$

де  $f(x)$  – функція, яка залежить тільки від координати  $x$ ;  $\alpha$  – невідомий параметр.

Тоді рівняння (8) можна записати як

$$D_i \frac{d^2 f}{dx^2} - \alpha \cdot f = 0. \quad (14)$$

Вирішення наведеного рівняння матиме мати

$$f = G_1 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha}{D_i} \right)^{0.5} \cdot x \right] + G_2 \cdot \exp \left[ \left( \frac{\alpha}{D_i} \right)^{0.5} \cdot x \right], \quad (15)$$

де  $G_1, G_2$  – постійні інтегрування.

З урахуванням співвідношення (15) загальне вирішення (13) можна подати у вигляді:

$$C_i = G_1 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\alpha}{D_i} \right)^{0.5} \cdot x \right] + G_2 \cdot \exp \left[ \left( \frac{\alpha}{D_i} \right)^{0.5} \cdot x \right] \cdot \exp(\alpha \cdot \tau). \quad (16)$$

Для визначення значень  $G_1$  і  $G_2$  реалізуються крайові умови (9)-(11) та одержують:

$$G_1 = C_i^0, G_2 = 0. \quad (17)$$

Значення константи  $\alpha$  обчислюють за умови (9) з урахуванням співвідношень (17)

$$\alpha = \frac{V_i^0}{C_i^0}. \quad (18)$$

Тоді загальне вирішення (16) можна переписати як:

$$C_i(x, \tau) = C_i^0 \cdot \exp \left[ \frac{V_i^0 \cdot \tau}{C_i^0} - \left( \frac{V_i^0}{C_i^0 \cdot D_i} \right)^{0.5} \cdot x \right]. \quad (19)$$

Для рівняння (12) крайові умови матимуть вигляд:

$$C_i \Big|_{\substack{x=\xi \\ \tau=\tau_\xi}} = C_{i,\text{ПФ}}^0 ; \quad (20)$$

$$C_i \Big|_{\substack{x \rightarrow \infty \\ \tau=0}} = 0 ; \quad (21)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{\substack{x=\xi \\ \tau=\tau_\xi}} = \Delta C_{i,\text{ПРУП}} , \quad (22)$$

де  $C_{i,\text{ПФ}}$  – концентрація часток  $i$ -го сорту, яка забезпечує фазовий перехід на момент його утворення  $\tau_\xi$  у точці утворення  $\xi$ ;  $\Delta C_{i,\text{ПРУП}}$  – припустимий градієнт концентрації часток  $i$ -го сорту на межі фазового переходу.

Загальне вирішення рівняння (12) з урахуванням крайових умов (20)-(22) можна подати у вигляді:

$$C_i = \frac{(\Delta C_{i,\text{ПРУП}})^2}{C_{i,\text{ПФ}}} \times \exp \left[ \frac{C_{i,\text{ПФ}}}{\Delta C_{i,\text{ПРУП}}} \cdot (x - \xi) + D_i \cdot \left( \frac{C_{i,\text{ПФ}}}{\Delta C_{i,\text{ПРУП}}} \right)^2 \cdot (\tau - \tau_\xi) \right] \quad (23)$$

---

#### 4. Висновки

---

З єдиних позицій перенесення маси розглянуто електроліз розплавлених солей з урахуванням дифузійних процесів у їх обсязі від межі «розплав-електрод» до зони фазового переходу та від зони фазового переходу в обсяг електрода.

#### Література

1. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей [Текст] / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. – М : Металлургия, 1964. – 376 с. – Библиогр. : с. 368-372.
2. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю. К. Делимарский. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с. – Библиогр. : с. 238-245.
3. Лепинских, Б. М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов [Текст] / Б. М. Лепинских, А. И. Манаков. – М. : Наука, 1977. – 190 с. – Библиогр. : с. 177-188.
4. Барабошкин, А. Н. Электростатическая кристаллизация металлов из расплавленных солей [Текст] / А. Н. Барабошкин. – М. : Наука, 1976. – 371 с. – Библиогр. : с. 362-370.
5. Ibl, N. [Text] About concentration for the charged particles in fusion at the onset electrolysis / N. Ibl // Chemical Engineering Technology. – 1971. – Bd. 43, N. 4. – Pp. 202-215.
6. Бегунов, А. И. [Текст] Катодный выход по току при электролизе расплавленных солей с горизонтально расположенными электродами / А. И. Бегунов, И. И. Скобеев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1977. – № 1. – С. 76-81.
7. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел [Текст] / Г. Карслоу, Д. Егер. – М. : Наука, 1964. – 488 с. – Библиогр. : с. 400-408.

#### Abstract

*Famous publications dedicated to the mass transfer of the metal ions in the process of electrolysis of molten salts, are related to the solution of particular problems of the process. Topical problem binds to a whole the motion of electrolytic active particles in a bulk of molten salts, and the phenomena observed at the boundary "melt-electrode", as well as the motion of the particles in the bulk of electrodes with the possibility of formation of a new phase, and further displacement of the new phase front.*

*According to the mass transfer and thermochemical kinetics, the electrolysis of molten salts was examined, taking into account the diffusion processes in the melt, and the rate of formation of electrolytic-active particles on the surface of the electrodes was determined. Obtained solutions allow*

- describing the transfer of metal ions in the bulk of electrolyte under the influence of the potential gradient;
- transferring of the metal ions from the electrode boundary to the boundary of a new phase;
- transferring of the metal atoms beyond the boundary of the phase transition to the bulk of electrode.

*Also we considered the solution of problems at the implementation of electrolysis according to the normal to the electrodes, as well as for stationary conditions and a constant potential gradient.*

**Keywords:** *electrolysis, molten salt, mass transfer, motion of electrolytic active particles, binding problem, phase transition, bulk of electrode*