

На правах рукописи

Бограчев Даниил Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ПРИ
ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ**

Специальность 02.00.05-Электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2004

Работа выполнена в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Научный руководитель - доктор технических наук
Волгин Владимир Минович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Попов Юрий Андреевич

кандидат химических наук
Филиновский Владислав Юльевич

Ведущая организация: Казанский государственный университет

Защита состоится 28 сентября 2004 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д002.225.01 при Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр. 31, строение 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Автореферат диссертации разослан 24.8. 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д002.225.01
кандидат химических наук



Г.М. Корначева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

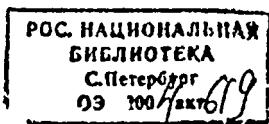
Актуальность темы. Диссертация посвящена исследованию естественно-конвективной неустойчивости в электрохимических системах. Архимедовы силы, вызывающие естественную конвекцию, возникают в электрохимических системах из-за изменения концентрации раствора в приэлектродных областях.

Проблема изучения естественно-конвективной неустойчивости может быть связана как с возникновением конвекции в первоначально неподвижном растворе, так и с устойчивостью стационарных конвективных потоков. Естественно-конвективные потоки могут накладываться на вынужденную конвекцию, создавая сложную картину взаимодействий концентрационных и гидродинамических полей. Важность исследования электрохимической конвективной неустойчивости для научных и технических проблем обусловлена ее влиянием на скорость протекания электрохимических процессов, на распределение тока по поверхности электрода, а также на возникновение естественно-конвективных шумов в электрохимических устройствах.

Для построения теории естественно-конвективных процессов в электролитах необходимо учитывать вклад всех компонентов раствора в создание архимедовых сил. На формирование сил плавучести оказывает влияние количество сортов ионов, присутствующих в растворе, соотношение концентраций этих компонентов, в том числе и концентрации ионов индифферентного электролита, которые не участвуют в реакциях на электродах. Необходимость учета всех компонентов электролита серьезно осложняет непосредственное использование методов, разработанных для тепловой конвекции. Аналогия с тепловой конвекцией применима, только если возможно пренебрежение миграционным током или его исключение из уравнений переноса. В настоящее время получены решения проблемы конвективной неустойчивости в условиях предельного тока лишь для ряда частных случаев — бинарный электролит и электролит с большой концентрацией фона при числах Рэлея близких к критическому. Недостаточная изученность условий возникновения неустойчивости в многокомпонентных электрохимических системах при больших числах Рэлея, при наличии вынужденной конвекции электролита и различном расположении электродов существенно затрудняет экспериментальное и теоретическое исследование процессов переноса в таких системах.

В связи с этим, важной и актуальной научной задачей является определение условий нарушения устойчивости в электрохимических системах в условиях предельного тока при естественной конвекции электролита.

Диссертационная работа выполнялась в рамках фундаментальных научных исследований по грантам РФФИ: 98-03-32116 и 01-03-32137.



Цель работы. Целью работы является определение условий возникновения конвективной неустойчивости в многокомпонентных электрохимических системах в режиме предельного тока при больших числах Рэлея, а также анализ влияния геометрии и положения в пространстве электрохимической ячейки, наличия вынужденных конвективных течений на возможность возникновения конвективной неустойчивости.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Метод вычисления архимедовых сил в растворах сложного состава в линейном приближении; способ оценки отсутствующих в литературе массовых коэффициентов веществ.
- Оценка времени возникновения конвекции на горизонтально расположенном электроде в нестационарных условиях при больших числах Рэлея.
- Определение условий устойчивости естественного конвективного течения между длинными вертикальными близко расположенными электродами (на примере окислительно-восстановительной системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ).
- Определение условий конвективной устойчивости электролита в ячейке с горизонтально расположенными электродами, в присутствии слабого продольного течения (на примере окислительно-восстановительной системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ).
- Численное моделирование нестационарной естественной конвекции в модельной системе в прямоугольной электрохимической ячейке при горизонтальном расположении электродов.
- Численное моделирование естественной конвекции в прямоугольной электрохимической ячейке для разных соотношений между размерами электродов и межэлектродным расстоянием и разных положений ячейки в пространстве (на примере окислительно-восстановительной системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ).

Научная новизна заключается в обосновании введения массовых коэффициентов, отнесенных на концентрацию одного сорта иона, и разработке метода определения значений этих коэффициентов; в разработке метода вычисления критического времени возникновения конвекции при больших числах Рэлея в рамках линейной теории устойчивости; в определении условий возникновения неустойчивости и параметров вторичных конвективных течений в электрохимической ячейке с длинными близко расположенными вертикальными электродами с учетом влияния переноса индифферентного электролита; в установлении условий конвективной устойчивости в электрохимической ячейке с горизонтальными электродами при наличии продольного градиента давления с учетом влияния индифферентного электролита; в уста-

новленных численным моделированием закономерностях влияния размеров и расположения в пространстве прямоугольной ячейки на стационарные и нестационарные естественно-конвективные процессы, взаимосвязь структуры естественно-конвективного течения с величиной предельного тока.

Методы исследования. Теоретические исследования выполнены с использованием основных положений механики жидкости и теоретической электрохимии. Для нахождения массовых коэффициентов использовались регрессионные методы, в частности метод нахождения квазирешения. При изучении устойчивости применялись методы Галеркина и методы теории возмущений. Вычислительные эксперименты проводились методом конечных разностей. Во всех случаях широко использовались программные пакеты MATLAB и MAPLE. Программы, производящие вычислительные эксперименты, написаны в среде Builder C++.

Практическая ценность заключается в следующих результатах.

- Разработан метод вычисления архимедовых сил для многокомпонентных электролитов и получена таблица массовых коэффициентов для веществ и отдельных ионов.
- Получена оценка времени возникновения конвекции на горизонтально расположенном электроде при больших числах Рэлея.
- Найдены условия возникновения вторичного течения из-за неустойчивости плоскопараллельного естественно-конвективного течения (на примере окислительно-восстановительной системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ), а также частоты возникающих колебаний.
- Получена зависимость критического числа Рэлея возникновения естественно-конвективного движения от числа Рейнольдса для электролита в ячейке с горизонтально расположенными электродами в присутствии слабого продольного течения (на примере окислительно-восстановительной системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ).
- Методом численного моделирования исследовано влияние числа Рэлея на возникновение и развитие естественной конвекции в плоской прямоугольной электрохимической ячейке.
- Методом численного моделирования исследовано влияние аспектного отношения и положения в пространстве плоской прямоугольной электрохимической ячейки на параметры и структуру стационарной естественной конвекции (на примере окислительно-восстановительной систем йод-йодид с избыточным содержанием КJ), а также величину предельного тока.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на VII-ом Международном Фрумкинском симпо-

зиуме "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология", г. Москва, 2000 г.; на конференции молодых ученых в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2001 г.; на Всероссийской научно-технической конференции "Современная электротехнология в промышленности России", г. Тула, 2003 г.; на Международной научной конференции "Современные проблемы математики, механики, информатики", г. Тула, 2003 г.

Диссертация докладывалась на семинарах в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе в отечественных и международных научных журналах: Электрохимия, Journal of Electroanalytical Chemistry и Electrochimica Acta.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 страницах и состоит из введения, литературного обзора, пяти глав, общих выводов по работе, списка литературы из 135 наименований, содержит 38 рисунка и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель исследований, изложены научная новизна и практическая ценность работы.

В литературном обзоре освещены история и состояние проблемы исследования конвективной устойчивости. Перечислены развитые методы теоретического анализа устойчивости и экспериментальные результаты в этой области.

Вопросы линейной теории устойчивости в гидродинамических и гидродинамических - тепловых системах рассматривались в работах следующих авторов: Orr W., Rayleigh J, Sommerfield A., Heisenberg W., Lin C.C., Chandrasekhar S., Foster T.D., Elder J.W., Петров Г.И, Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Бирих Р.В., Рудаков Р.Н., Takashima M., Trefethen A.E., Шкаликов А.А., Юдович В. И. и других. Теоретические и экспериментальные работы по устойчивости в электрохимических системах проводили: Baranowski В., Даниелян Г.Л., Шорыгин А.П., Wragg A.A., Bark F.H., Григин А.П., Давыдов А.Д., Волгин В.М., Резникова Л.А. и другие.

Известные решения проблемы конвективной неустойчивости в условиях предельного тока получены лишь для ряда частных случаев - бинарный электролит и электролит с большой концентрацией фона при числах Рэлея, близких к критическому, что существенно затрудняет исследование процессов пе-

реноса в многокомпонентных электрохимических системах при больших числах Рэлея, при наличии вынужденной конвекции электролита и различном расположении электродов.

Проведена численная оценка применимости используемых в диссертации приближений: приближение Буссинеска, условие установления плоскопараллельного конвективного течения между двумя близко расположенными электродами и условие выхода на распределение концентрации, не зависящие от продольной координаты при продольном вынужденном потоке электролита.

На основании проведенного анализа сформулированы задачи исследований.

В первой главе рассматривается зависимость архимедовых сил от концентраций ионов в многокомпонентных системах. В приближении Буссинеска и с учетом приближения электронейтральности записана общая система гидродинамических уравнений и уравнений переноса с учетом всех сортов ионов, содержащихся в электролите:

$$\rho_0 \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} + \mathbf{g}(\rho - \rho_0), \quad (1)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \left(-D_i \nabla c_i + n_i \frac{D_i e c_i}{kT} \nabla \Phi_p \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = 0, \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i c_i = 0, \quad (4)$$

где t - время; \mathbf{v} - скорость электролита, μ - динамическая вязкость электролита, p - давление, \mathbf{g} - вектор ускорения свободного падения, c_i - концентрация i -ого иона, Φ_p - электрический потенциал, e - заряд электрона, k - постоянная Больцмана, T - термодинамическая температура, D_i - коэффициент диффузии i -ого иона, n_i - заряд i -ого иона, ρ_0 - равновесная плотность электролита в системе с выключенным током, $\rho = \rho_0 + \sum \frac{\partial \rho}{\partial c_i} (c_i - c_{0i})$ - плотность электролита, c_{0i} - концентрация i -го компонента до включения тока.

Показано, что из постулирования линейной зависимости плотности раствора полностью диссоциирующего вещества от концентрации этого вещества следует, что массовый коэффициент вещества является аддитивной функцией сорта катиона и аниона:

$$\frac{\partial \rho}{\partial c_{\kappa\lambda}} = f(K) + f(A) \quad (5)$$

где $\frac{\partial \rho}{\partial c_{\kappa\lambda}}$ массовый коэффициент некоторого вещества с формулой КА (К- ка-

тион, А - анион), f_0 - функция, определяющая вклад в массовый коэффициент вещества.

Из анализа справочной литературы по концентрационным зависимостям плотности для нескольких десятков веществ вычислены массовые коэффициенты. На основе полученной таблицы массовых коэффициентов веществ найдены массовые коэффициенты, отнесенные на отдельные ионы. При этом было принято, что массовые коэффициенты ионов постоянны для каждого вещества, а вклад ионов водорода в массовые коэффициенты веществ нулевой. С учетом минимизации квадрата невязки между массовыми коэффициентами в такой модели и массовыми коэффициентами, определенными из анализа справочной литературы, составлена таблица значений массовых коэффициентов, отнесенных на сорт иона.

Для системы йод-йодид с избыточным содержанием КJ, на примере которой выполнены исследования конвективной неустойчивости в следующих главах работы, получена следующая система уравнений гидродинамики и переноса, в которой, следуя методу, предложенному Григиным, исключен миграционный ток путем введения фиктивного иона:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho_0} + \nu \Delta \mathbf{v} + \frac{\mathbf{g}}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_{\text{KJ}}} - \frac{1}{2} \left(1 + 3 \frac{D_1}{D_2} \right) \frac{\partial \rho}{\partial c_{\text{KJ}}} c_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial c_{\text{KJ}}} c_4 \right) \quad (6)$$

$$\text{div}(\mathbf{v}) = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - D_1 \Delta c_1 + \mathbf{v} \cdot \nabla c_1 = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial t} - D_4 \Delta c_4 + \mathbf{v} \cdot \nabla c_4 - D^* \Delta c_1 = 0, \quad (9)$$

где $c_4 = c_2 + c_3 + 3 \frac{D_1}{D_2} c_1$, $D_4 = \frac{2D_2 D_3}{D_2 + D_3}$, $D^* = \frac{D_1(3D_1 - D_2 - 2D_4)}{D_2}$, D_1 , D_2 , D_3 и c_1 , c_2 , c_3 -

коэффициенты диффузии и концентрации ионов трииодида, иодида и калия соответственно, c_4 - фиктивная концентрация, возникающая при исключении миграционного тока. Уравнения электрохимических систем с избыточным содержанием фонового электролита, состоящих из трех сортов ионов, могут быть приведены к виду (6)-(9).

Во второй главе рассматривается задача нахождения времени возникновения конвекции после включения тока в модельной электрохимической системе с горизонтальными электродами, расстояние между которыми равно L .

Обычное рассмотрение проблемы конвективной устойчивости горизонтального слоя жидкости, заключается в рассмотрении конвекции со стационарным, т.е. линейным профилем концентрации, который устанавливается в пространстве между двумя электродами после продолжительного переходного

го процесса. Задача в такой постановке рассматривалась еще Рэлеем. В реальном электрохимическом эксперименте конвекция чаще всего начинается много раньше установления стационарного распределения концентрации.

В электрохимических экспериментах конвективная неустойчивость неподвижной жидкости проявляется в плоских ячейках с горизонтально расположенными электродами. При наложении на такую систему напряжения, обеспечивающего очень быстрое возникновение предельного тока j_{lim} электрохимической реакции, например электроосаждения металла на нижнем электроде, предельный ток в течение некоторого периода времени снижается в результате увеличения толщины приэлектродного диффузионного слоя (ab на рис. 1). В течение этого периода времени (ab) система находится в условиях механического равновесия (отсутствия конвекции), несмотря на изменение плотности раствора $\Delta\rho$, вызванное изменением концентрации. В начальный период времени, пока примыкающий к электроду диффузионный пограничный слой очень тонок, велико влияние вязких сил, препятствующих началу движения раствора. Конвекция возникает не сразу, несмотря на формально бесконечно большой градиент плотности в начальный период времени, а тогда, когда внешняя граница пограничного слоя удалится от электрода на достаточное расстояние и тормозящее влияние твердой стенки уменьшится.

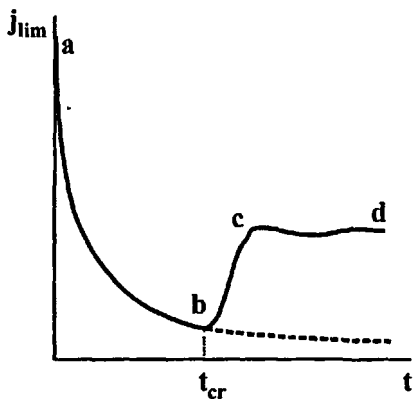


Рис 1. Зависимость предельного тока от времени, при наличии конвективной неустойчивости. Штриховая линия соответствует предельному току в неподвижной жидкости.

Начавшееся по истечении времени t_{cr} движение электролита приводит к увеличению предельного тока (bc на рис. 1), а затем к установлению некоторого значения стационарного тока, соответствующего условиям установившегося режима перемешивания электролита в межэлектродном пространстве. Описанный переход из одного стационарного неравновесного состояния

(участок ab на рис.1, $t < t_{cr}$) в другое (участок cd на рис. 1) называют конвективной неустойчивостью. Одной из проблем теории конвективной неустойчивости в электрохимических системах является расчет критического времени t_{cr} (рис. 1).

В электрохимии имеется теоретическая оценка этого времени лишь для случая чисел Рэлея, мало отличающихся от критических, и в предположении, что конвекция начинается, когда линейный профиль уже почти установился. Было показано, что критическое время логарифмически растет при стремлении числа Рэлея к критическому значению. Для оценки критического времени возникновения естественной конвекции при больших значениях чисел Рэлея, значительно больших критических будем использовать уравнения для рассматриваемой в этой главе модельной системы в приближении Буссинеска, записанные в виде:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} + \frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c} (c - c_0), \quad (10)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0, \quad (И)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(-D \nabla c) + \mathbf{v} \cdot \nabla c = 0, \quad (12)$$

где ν - кинематическая вязкость; D и c - коэффициент диффузии и концентрация электроактивного иона соответственно; c_0 - концентрация электроактивного иона до начала протекания тока.

Физически уравнения (10) — (12) соответствуют электрохимическим системам с бинарным электролитом (без учета влияния объемного заряда) или большим содержанием индифферентного электролита. Причем вклад изменения концентрации индифферентного электролита в локальное изменение плотности раствора предполагается относительно малым: $\frac{\partial \rho}{\partial c} \gg \frac{\partial \rho}{\partial c_{IND}}$. Даже при таких упрощениях решение электрохимической задачи отличается от тепловой, т.к. в первой число Шмидта $Sc = \nu/D \sim 1000$ на три порядка превышает Sc тепловой задачи.

Граничные условия для концентрации $c(x, y, z, t)$ имеют вид:

$$c(x, y, z, t) = c_0 \text{ при } t < 0 \quad (13)$$

$$c(x, y, z, t) = 0 \text{ при } z = 0, t \geq 0 \quad (14)$$

Кроме того, принимается условие сохранения количества электроактивного компонента в ячейке, определяющее ток на втором электроде. Граничные условия для скорости - равенство нулю скорости и производной нормальной компоненты скорости на электродах:

$$\mathbf{v} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \text{ при } z = 0 \text{ и } z = L \quad (15)$$

Принимается, что число Рэлея достаточно велико для того, чтобы, во-

первых, начиналась естественная конвекция, во-вторых, искомое t_{cr} было априори много меньше характерного времени установления стационарного распределения концентрации, равного L^2/D . При таких малых значениях t_{cr} диффузионный слой еще находится вблизи каждого электрода, и распределение концентрации после наложения напряжения приближенно записывается в виде:

$$c(z) = c_0 \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + c_0 \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{L-z}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad (16)$$

При такой асимптотике граничное условие (14) будет выполняться лишь приближенно, но ошибка будет малой, т.к. значения функции erf чрезвычайно быстро приближаются к единице.

Уравнения для возмущения в безразмерном виде и с исключенным давлением в уравнениях Навье - Стокса могут быть представлены в виде:

$$\frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial T} \Delta V_z - \Delta^2 V_z + k^2 Ra \xi = 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial T} - \Delta \xi + \mathbf{v}_z \nabla c = 0, \quad (18)$$

где \mathbf{V}_z - z компонента вектора \mathbf{V} , $Ra = \frac{gLc_0}{\nu D \rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ - число Рэлея,

$C(Z) = 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{2\sqrt{T}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{1-Z}{2\sqrt{T}}\right)$, \mathbf{v} - безразмерное возмущение скорости со стандартными граничными условиями (равенством нулю скорости и производной ее нормальной компоненты на стенках ячейки); ξ - безразмерное возмущение концентрации; T - безразмерное время.

Условие малости времени по сравнению с характерным временем установления стационарного профиля концентрации теперь выглядит как: $T \ll 1$. Так как $Sc \gg 1$, то в соответствии с предложенным Г. Хакеном принципом подчинения при анализе устойчивости системы можно считать (17) подчиненной системой, т.е. пренебречь зависимостью от времени «быстрой» системы (17) и анализировать только эволюцию медленно изменяющихся флуктуации ξ , описываемых уравнением (18).

Уравнение (18) есть обычное уравнение теплопроводности с дополнительным источником $\mathbf{v}_z \nabla c$. При $T \rightarrow +0$ функция ∇c в точке $Z=0$ стремится к дельта функции $\delta(Z)$ (понятно, что поведение функции ∇c симметрично в нуле и в единице), но так как в (18) при градиенте концентраций стоит множитель \mathbf{v}_z , который в соответствии с граничными условиями (15) можно записать в виде: $Z \cdot Z \cdot f(Z)$ (где $f(Z)$ - некая гладкая функция), то при $T = 0$ произведение $\mathbf{v}_z \nabla c$ становится тождественно равным нулю. Это имеет очень важные физические следствия: во-первых, объясняет, почему конвекция не начинается мгновенно, ведь формально в начальный момент времени архимедовы си-

лы бесконечны, во-вторых, из этого следует, что на жидком электроде конвекция должна развиваться по другому закону. Кроме того, это позволяет в нашем случае жестких границ рассматривать член $\mathbf{V}_z \nabla C$ как растущее во времени возмущение уравнения:

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial T} - \Delta \xi_0 = 0 \quad (19)$$

где ξ_0 - безразмерное возмущение концентрации в неподвижном электролите.

Условие прекращения затухания нижней моды уравнения (19) из-за действия возмущения $\mathbf{V}_z \nabla C$ принимается за время возникновения конвекции. Это условие нетрудно оценить, воспользовавшись приемом, используемым для вычисления поправки к собственному значению оператора Шредингера для возмущений, зависящих от времени (этот метод описан, например, в «Квантовой механике» Ландау и Лившица). Вычисление поправки сводится к взятию интеграла вида: $\mathbf{v}_\alpha = \int \mathbf{V}_z \nabla C \sin(\pi x Z) dZ$, который можно приближенно проинтегрировать, пользуясь асимптотикой по T ($T \ll 1$). Окончательно критическое время оказывается равным:

$$t_\alpha = \frac{2.4}{Ra^{2/3}} \quad (20)$$

Полученная зависимость безразмерного критического времени от числа Рэлея (20) означает, что размерное критическое время оказывается не зависящим от расстояния между электродами:

$$t_\alpha = 2.4 \frac{(v\rho)^{2/3}}{D^{1/3} (gc_0 \frac{\partial \rho}{\partial c})^{2/3}} \quad (21)$$

Соотношение (21) является основным результатом второй главы. Вид формулы для t_α совпадает с известными решениями для тепловой задачи.

В третьей главе рассматривается устойчивость естественного конвективного стационарного течения между двумя длинными вертикальными электродами, достаточно близко стоящими для установления плоскопараллельного конвективного течения между ними. Эта система рассматривается на примере водного раствора иод-иодида с избыточным содержанием КJ. Такая электрохимическая система описывается уравнениями (6)-(9). Интегрируя эти уравнения с учетом принятых допущений, получаем:

$$c_1 = c_{10} \left(1 + \frac{x}{h}\right) \quad (23)$$

$$c_4 = c_{40} \quad (24)$$

$$v_0 = \frac{gc_{10} h^2}{6\nu\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_{KJ}} - \frac{(1+3\frac{D_1}{D_2})}{2} \frac{\partial \rho}{\partial c_{KJ}} \right) \left[\frac{x^3}{h^3} - \frac{x}{h} \right] \quad (25)$$

где V_0 - скорость стационарного конвективного потока, C_{10}, C_{40} - концентрации электроактивного и фиктивного иона до включения тока.

На рис. 2а схематично изображен профиль конвективного потока в такой системе.

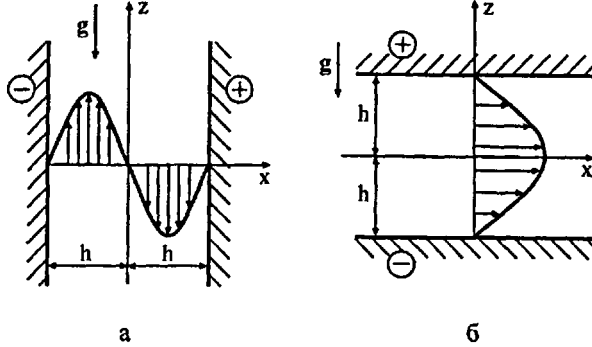


Рис 2. Схемы невозмущенных стационарных конвективных течений в вертикальном (а) и горизонтальном (б) плоских слоях.

Найденное стационарное течение исследуется на устойчивость по отношению к малым возмущениям. Система линеаризованных уравнений для амплитуд возмущений является обобщением уравнения Орра - Зоммерфельда (записано в безразмерном виде):

$$\Delta^2 \varphi + ikGr \left(\frac{d^2 V_0}{dX^2} \varphi - V_0 \Delta \varphi \right) - \frac{d\theta_1}{dX} - \frac{d\theta_4}{dX} = -\lambda \Delta \varphi \quad (26)$$

$$\frac{1}{Sc_1} \Delta \theta_1 + ikGr \left(\frac{dC_1}{dX} \varphi - V_0 \frac{d\theta_1}{dX} \right) = -\lambda \theta_1 \quad (27)$$

$$\frac{1}{Sc_4} \Delta \theta_4 + \varepsilon \Delta \theta_1 + ikGr (0 - V_0 \frac{d\theta_4}{dX}) = -\lambda \theta_4 \quad (28)$$

где $\Delta = \frac{d}{dX^2} - k^2$; $Gr = \frac{gc_{10} h^3}{v^2 \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_{\kappa 1}} - \frac{(1 + 3 \frac{D_1}{D_2})}{2} \frac{\partial \rho}{\partial c_{\kappa 2}} \right)$ - число Грасгофа; $Sc_1 = \frac{v}{D_1}$;

$Sc_4 = \frac{v}{D_4}$; $\varepsilon = \frac{\alpha \beta_2}{v \beta_1}$; $\theta_1, \theta_4, \varphi$ - амплитуды возмущений концентрации электроактивного иона, фиктивного иона и скорости электролита соответственно, λ - спектральный параметр (декремент затухания возмущений).

Граничные условия для системы уравнений (26) - (28) имеют вид:

$$\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial X} = \theta_1 = \frac{\partial \theta_4}{\partial X} = 0 \text{ при } X = \pm 1 \quad (29)$$

Нетривиальное решение задачи (26) - (29) существует лишь при определенных значениях спектрального параметра λ , соответствующих собственным значениям краевой задачи. Амплитуды φ, θ_1 и θ_4 являются собственными

функциями этой задачи и определяют структуру характеристических возмущений скорости и концентраций. Собственные значения зависят от числа Грасгофа, чисел Шмидта и коэффициента ϵ , а также от волнового числа k .

Поставленная краевая задача является несамосопряженной, и поэтому ее собственные числа могут быть как вещественными, так и комплексными. Если декремент λ вещественный, то возмущение изменяется монотонно (до тех пор, пока это возмущение можно считать малым и верно линейное разложение по этому возмущению): при $\lambda > 0$ возмущение затухает, а при $\lambda < 0$ нарастает. Условие $\lambda(\text{Gr}, \text{Sh}_1, \text{Sh}_2, \epsilon, k) = 0$ определяет в этом случае границу устойчивости относительно монотонных возмущений.

Для решения этой задачи методом Галеркина используется система базисных функций, являющихся собственными функциями трех вспомогательных задач:

$$\Delta^2 \varphi = -\lambda^0 \Delta \varphi, \text{ с граничными условиями: } \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial X} = 0 \text{ при } X = \pm 1. \quad (30)$$

Это уравнение чисто гидродинамических возмущений при числе Грасгофа, равном нулю. Решение уравнения (30) есть набор функций g_i , образующих две подсистемы четных и нечетных относительно X функций. Можно показать, что для функций g_i выполняется соотношение ортогональности $\int_{-1}^1 g_i \Delta g_j dX = -\delta_{ij}$. Собственное значение λ^0 , находится из решения трансцендентного уравнения, которое решается численно методом Ньютона.

Аналогично рассматривается случай чисто концентрационных возмущений, определяемых из уравнения, полученного из (27) при числе Грасгофа равном нулю:

$$\frac{1}{\text{Sc}_1} \Delta \theta_i = -\nu \theta_i; \quad X = \pm 1 \quad \theta_i = 0 \quad (31)$$

Спектром (31) является набор функций h_i

$$h_i = \begin{cases} \cos(\sqrt{\text{Sh}_1 \nu_i - k^2} X) & (i = 0, 2, 4, \dots) \\ \sin(\sqrt{\text{Sh}_1 \nu_i - k^2} X) & (i = 1, 3, 5, \dots) \end{cases} \text{ где } \nu_i = \frac{1}{\text{Sc}_1} \left[\frac{\pi^2}{4} (i+1)^2 + k^2 \right] \quad (32)$$

" Уравнение (31) описывает возмущений концентрации электроактивного иона при числе Грасгофа равном нулю.

Такое же уравнение для концентрации фиктивного иона и без учета перекрестного эффекта влияния возмущений ($\theta_i = 0$) следует из соотношения (28):

$$\frac{1}{\text{Sc}_4} \Delta \theta_4 = -\chi \theta_4; \quad X = \pm 1 \quad \frac{\partial \theta_4}{\partial X} = 0 \quad (33)$$

Решением (33) будет набор функций f_i :

$$f_i = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & (i=0) \\ \sin(\sqrt{\text{Sh}_4 \chi_i - k^2 X}) & (i=1,3,5\dots) \\ \cos(\sqrt{\text{Sh}_4 \chi_i - k^2 X}) & (i=2,4\dots) \end{cases} \quad \text{где} \quad \chi_i = \frac{1}{\text{Sc}_4} \left[\frac{\pi^2}{4} i^2 + k^2 \right] \quad (34)$$

Для аппроксимации амплитуд возмущенных функций тока φ и концентраций θ_1 и θ_4 используются описанные выше системы функций:

$$\varphi = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n, \quad \theta_1 = \sum_{m=0}^{M-1} b_m h_m, \quad \theta_4 = \sum_{m=0}^{M-1} c_m f_m \quad (35)$$

Подставляя разложения амплитуд (35) в (26)-(28) и составляя условия ортогональности метода Галеркина, приходим к следующей линейной однородной системе уравнений (размерности $N+2M$) для коэффициентов разложений a_n , b_m и c_m :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{N-1} [(\alpha_n^0 - \lambda) \delta_{nr} - ik \cdot \text{Gr} \cdot H_{rn}] a_n - \sum_{m=0}^{M-1} D'_{nm} b_m - \sum_{m=0}^{M-1} D^4_{nm} c_m &= 0 \quad (r=0..N-1) \\ \sum_{n=0}^{N-1} [ik \cdot \text{Gr} \cdot C^1_{sn}] a_n + \sum_{m=0}^{M-1} [(\nu_m - \lambda) \delta_{ms} + ik \cdot \text{Gr} \cdot B^1_{ms}] b_m &= 0 \quad (s=0..M-1) \\ \varepsilon \sum_{p=0}^{N-1} E_{pm} b_m + \sum_{m=0}^{M-1} [(\chi_m - \lambda) \delta_{mp} + ik \cdot \text{Gr} \cdot B^4_{mp}] c_m &= 0 \quad (p=0..M-1) \end{aligned} \quad (36)$$

Матричные элементы определены следующим образом (интегрирование проводится в пределах $-1..1$)

$$\begin{aligned} H_{nr} &= \int g_r \left(\frac{d^2 v_0}{dX^2} g_n - V_0 \Delta g_n \right) dX & B^1_{ms} &= \int h_s v_0 h_m dX \\ D'_{nm} &= \int \frac{dh_m}{dX} g_n dX & D^4_{nm} &= \int \frac{df_m}{dX} g_n dX \\ C_{mn} &= \int h_n g_m dX & B^4_{mp} &= \int f_p v_0 f_m dX \\ E_{pm} &= \text{Sc}_1 v_m \int f_p h_m dX \end{aligned} \quad (37)$$

Условие существования нетривиального решения системы однородных уравнений (36) состоит в равенстве нулю ее определителя:

$$\text{Det}(A - \lambda I) = 0 \quad (38)$$

где I - единичная матрица, A - комплексная матрица ранга $N+2M$, составленная из коэффициентов системы (36).

Спектр декрементов находится из уравнения (38), а решение системы (36) дает коэффициенты разложения (35), т.е. характеристические возмущения.

Сначала решается задача об устойчивости в чисто гидродинамической

постановке, т.е. с учетом только уравнения (26) с отброшенными членами флуктуации концентраций. Решение такой задачи известно, и таким образом мы проводим проверку предложенного метода. Затем ставится более полная задача, учитывающая уравнение (26) и уравнения для флуктуации концентрации электроактивного иона (27) и, наконец, исследуется полная постановка с учетом и флуктуации фиктивного электролита (28).

Численное нахождение спектра для заданной пары (Gr, k) не представляет затруднений, но, чтобы найти минимальное критическое число Грасгофа Gr_m и соответствующие ему значение волнового числа k_m , необходимо решать уравнение $Re(\lambda(Gr, Sh_1, Sh_2, \epsilon, k)) = 0$ для значительного диапазона волновых чисел k , что требует большого объема вычислений. Поэтому решение сначала искалось на грубой сетке, а потом уточнялось методом градиентного спуска.

Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица.

Критические числа Gr_m , k_m и частоты колебаний λ_i .

Постановка задачи	Gr_m	k_m	λ_i
Учет только гидродинамических возмущений (26)	496.265	1.404	0
(26) + возмущения концентрации электроактивного иона (27).	16.461	1.3106	1.4494
(26), (27) + возмущения концентрации фиктивного иона (28)	16.1503	1.4107	1.6281

Как видно из таблицы, рассмотрение влияния возмущений концентрации электроактивного иона не только существенно уменьшает абсолютное значение критического числа Грасгофа, но и меняет тип неустойчивости с монотонного на колебательный. Учет же дополнительно возмущений концентрации фиктивного иона не сильно изменяет критические параметры системы. Таким образом становится ясно, что как и в тепловых системах при больших числах Шмидта, должны доминировать колебательные возмущения.

В четвертой главе на примере системы йод-йодид рассматривается задача о конвективной устойчивости горизонтального слоя жидкости с продольным градиентом давления. Такая электрохимическая система описывается уравнениями (6)-(9). Эта задача является обобщением задачи Рэлея-Бенара об устойчивости неподвижного слоя жидкости (см. рис.2.б)

Если горизонтальный поток равен нулю, то задача становится обычной проблемой Рэлея-Бенара, а если число Рэлея равно нулю, то задача становится задачей о неустойчивости пуазейлевского течения.

Стационарное распределение концентрации электроактивного иона ли-

нейно зависит от поперечной координаты z , c_4 - константа, а профиль гидродинамического течения хорошо известен:

$$v_0 = \frac{h^2 \Delta p}{2\rho\nu} \left[1 - \frac{z^2}{h^2} \right] = U_{\max} \left(1 - \frac{z^2}{h^2} \right) \text{ где } U_{\max} = \frac{h^2 \Delta p}{2\rho\nu} \quad (38)$$

Уравнения для амплитуд возмущений в безразмерной форме записываются в виде:

$$\Delta^2 \varphi + ik \operatorname{Re} \left(\frac{d^2 V_0}{dX^2} \varphi - V_0 \Delta \varphi \right) - ik Ra_1 (\theta_1 + \frac{Ra_4}{Ra_1} \theta_4) / (16 Sc_1) = -\lambda \Delta \varphi \quad (39)$$

$$\frac{1}{Sc_1} \Delta \theta_1 + ik \frac{dC_1}{dZ} \varphi - ik \operatorname{Re} (V_0 \frac{d\theta_1}{dZ}) = -\lambda \theta_1 \quad (40)$$

$$\frac{1}{Sc_4} \Delta \theta_4 + \varepsilon \Delta \theta_1 + ik \operatorname{Re} (0 - V_0 \frac{d\theta_4}{dZ}) = -\lambda \theta_4 \quad (41)$$

где $\Delta = \frac{d}{dZ^2} - k^2$, $Ra_1 = 16 \frac{g\beta_1 c_{10} h^3}{D_1 \nu}$, $Ra_4 = 16 \frac{g\beta_4 c_{40} h^3}{D_4 \nu}$, $Re = \frac{h U_{\max}}{\nu}$.

Численный коэффициент 16 введен для обеспечения возможности сопоставления известных из литературы критических значений чисел Рэлея с полученными в данной работе. (В данной работе безразмерная вертикальная координата изменяется не от 0 до 1, а от -1 до +1, и изменение безразмерной концентрации между электродами не от 0 до 1, а от 0 до 2. Всего получается 2⁴).

Нетривиальное решение задачи (39)-(41) существует лишь при определенных значениях параметра λ , соответствующих собственным числам краевой задачи. Амплитуды φ , θ_1 и θ_4 являются собственными функциями этой задачи и определяют структуру характеристических возмущений скорости и концентраций. Собственные значения зависят от чисел Рейнольдса, Рэлея, Шмидта и коэффициента ε , а также от волнового числа k .

Задача решалась методом Галеркина с базисными функциями g_i, h_i и f_i , рассмотренными в предыдущей главе.

Для проверки задача сначала решалась с «выключенной естественной конвекцией» Пара Re и k , при которой наступает неустойчивость, в такой задаче хорошо известна из литературы: $Re_{cr} = 5772$ $k = 2.04$ (см. «Гидродинамику» Ландау и Лившица). Кроме того, в качестве теста рассматривается случай неподвижной жидкости, т.е. при $Re = 0$. При пренебрежении влиянием фиктивного иона $Ra_4 = 0$ задача сводится к классической проблеме Рэлея-Бенара, решение которой хорошо известен (например, Чандрасекар) $Ra_{cr} = 1707.762$.

Исследована устойчивость системы при заданном небольшом вынужденном потоке раствора, определяемом числом Рейнольдса. Критические числа Рэлея, в зависимости от числа Re представлены на рис. 3.а.

Рост устойчивости в условиях смешанной конвекции оказывается чрез-

вычайно сильным. Поперечный поток уносит возмущения и препятствует их росту. График изменения волнового вектора представлен на рис. 3.б. Как видно, сходимость метода при даже очень малых числах Рейнольдса замедляется и для достоверного результата необходимо брать значительно большие разложения. Кроме того, при совсем малых числах Re наблюдается падение волнового вектора (см. рис 3.б), т.е. течения как бы растягивает конвективные ячейки, не успевая их разрушать. Этот результат не получен в работе Платтена, посвященной аналогичной теме в тепловой системе, из-за неудачно выбранных базисных функции. Качественно близкий к нашему результату в тепловой системе был получен Миллером. При дальнейшем росте числа Рейнольдса опять начинает расти волновое число. Это соответствует тому, что поперечный поток начинает оказывать не только линейное растягивающее воздействие, но размывает возмущения неоднородной по оси Z скоростью. Таким образом, более выгодными становятся коротковолновые возмущения.

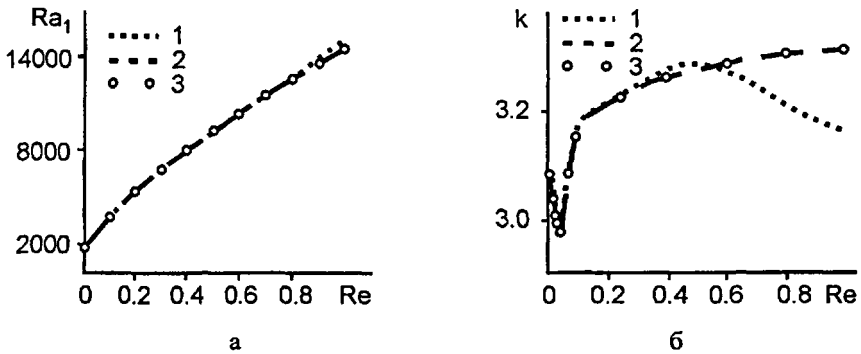


Рис. 3. Зависимости критического числа Рэля (а) и критического волнового числа (б) от числа Рейнольдса рассчитанных с разным количеством галеркинских функций: 1 - 30 функций; 2 - 60 функций; 3 - контрольный расчет с 120 функциями.

Кроме того, найдено, что возникающие возмущения в исследуемом диапазоне имеют колебательный тип с частотой, линейно зависящей от числа Рейнольдса.

В пятой главе проведено численное моделирование естественной конвекции двух различных систем в плоской прямоугольной ячейке. Нестационарная конвекция исследуется в системе с учетом переноса только электроактивного иона. Такая система аналогична рассматриваемой во второй главе (см. (10) - (12)). Граничные условия для скорости - равенство нулю на границах области, т.е. на электродах и на стенках ячейки. Для концентрации электроактивного иона принимается условие предельного тока (равенство нулю)

на одном электроде. Для нахождения тока на другом электроде, на котором ток далек от предельного, принимается постоянство плотности тока по поверхности электрода, а также условие сохранения количества электроактивного иона в ячейке. Давление исключается путем перехода от уравнений для скорости к уравнениям для функции тока $-\frac{\partial \psi}{\partial X} = V_y$, $\frac{\partial \psi}{\partial Y} = V_x$ и завихренности $\phi = -\Delta \psi$. Вводится пространственно-временная сетка, на которой задаются функции концентрации, функция тока и завихренность. Временные производные в уравнениях заменяются дискретными производными первого порядка точности, пространственные производные - дискретными производными второго порядка точности. Численный расчет производится по явной схеме. Основные вычислительные трудности связаны с восстановлением на каждом шаге функции тока по завихренности, что требует решения дискретного уравнения Пуассона, которое решается итерационным методом нижней релаксации.

Пример результатов проведенных расчетов для нескольких различных чисел Рэлея приведен на рис. 4. Все полученные на этом рисунке типы зависимостей были получены экспериментально.

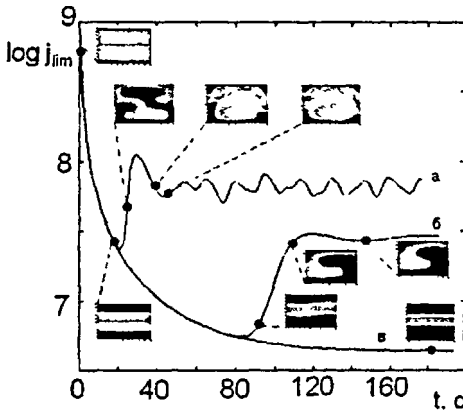


Рис. 4. Зависимость логарифма безразмерного предельного тока от времени для разных чисел Рэлея:
 а - $Ra=100000$, б - $Ra=5000$,
 в - $Ra=0$. В маленьких прямоугольниках представлены профили концентрации в разные моменты времени.

Стационарная конвекция изучалась в прямоугольной ячейке, содержащей раствор электролита йод - йодид. Уравнения системы отличаются наличием дополнительного слагаемого в архимедовой силе и дополнительного уравнения переноса для концентрации фиктивного компонента электролита. Вычислительная схема, аналогичная используемой для моделирования нестационарной конвекции, модифицируется для экономного получения стационарного режима конвекции. Для этого искусственно уменьшается на несколько порядков коэффициент перед временной производной в уравнениях переноса ионов. Таким образом, существенно увеличивается скорость установле-

ния стационарного режима, а уже установившийся стационарный режим не отличается от полученного обычным путем, так как производные по времени при стационарных режимах тождественно равны нулю.

Вычисления проводились для разных соотношений между размерами электрода и межэлектродного расстояния ячеек и при разных углах наклона по отношению к ускорению свободного падения. Примеры полученных зависимостей предельного уставившегося тока от угла наклона ячейки приведены на рис. 5. Сложная зависимость предельного тока от угла наклона α , особенно проявляющаяся для вытянутой ячейки (рис. 5б), объясняется изменением структуры конвективного потока с наклоном ячейки (рис. 6.).

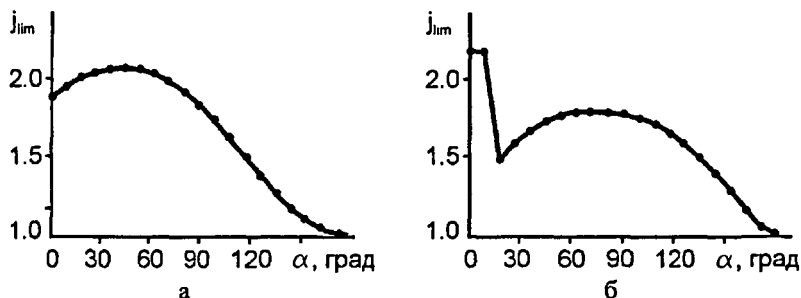


Рис. 5. Зависимость безразмерного предельного тока от угла наклона ячейки (при $Ra_1 = 5000$) ($\alpha = 0^\circ$ - горизонтальное положение электродов катодом вверх) при отношении длины электродов к расстоянию между ними равном: 1 (а) и 8 (б).

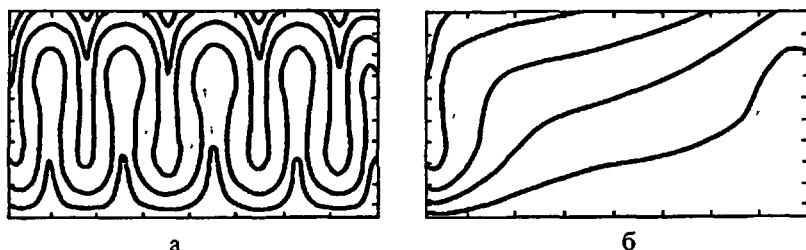


Рис. 6. Распределения концентрации электроактивного компонента в плоской прямоугольной электрохимической ячейке при отношении длины электродов к расстоянию между ними равном 8 при угле наклона ячейки равном: 0° (а) и 18° (б) ($Ra_1 = 5000$).

Как видно из рис. 6, при горизонтальном положении электродов наблюдается ряд циркуляционных ячеек, переносящих избыток ионов от одного электрода к другому, а при увеличении наклона конвективные ячейки соединяются и при некотором угле (в данном случае около 18°) остается одна ячей-

ка, что на графике зависимости тока от угла соответствует резкому падению тока (рис. 56).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан метод вычисления архимедовых сил в растворах сложного состава в линейном приближении. С использованием известных массовых коэффициентов растворов электролитов, характеризующих концентрационные зависимости плотности растворов, предложен способ нахождения массовых коэффициентов отнесенных к иону данного сорта в растворе, содержащем несколько сортов ионов.

2. Для модельной системы с учетом переноса только электроактивного иона в условиях предельного тока получена количественная оценка времени, по истечении которого вблизи горизонтального электрода возникает естественная конвекция (критического времени возникновения конвективной неустойчивости) в нестационарных условиях диффузии при больших числах Рэлея. Показано, что критическое время не зависит от расстояния между электродами, а граничное условие прилипания жидкости к твердому электроду определяет вид зависимости критического времени от числа Рэлея.

3. Методом Галеркина высокого порядка исследована устойчивость стационарного естественно конвективного течения между двумя близко расположенными вертикальными электродами в окислительно-восстановительной системе йод-йодид с избытком КJ. Найдены условия возникновения вторичного течения, определены его колебательные частоты и волновые векторы. Показана хорошая сходимость используемого метода.

4. Исследовано влияние вынужденной конвекции на конвективную устойчивость Рэлея - Бенара в окислительно-восстановительной системе йод-йодид с избытком КJ между двумя горизонтальными электродами. Показано стабилизирующее влияние вынужденного продольного течения жидкости, проявляющееся даже при малых скоростях вынужденного течения. Найдена зависимость волновых чисел и частоты возникающего колебательного режима конвекции от скорости продольного движения жидкости. Исследована сходимость метода Галеркина для данной задачи, показана необходимость использования высоких порядков метода для получения решения с заданной точностью.

5. Разработана схема численного моделирования методом конечных разностей нестационарных естественно конвективных процессов в плоских электрохимических ячейках в условиях предельного тока на одном электроде. Для модельной системы, учитывающей перенос только электроактивного иона, исследовано нестационарное поведение системы для различных чисел Рэлея. Предложена модификация этой схема для нахождения стационарной конвекции с использованием метода «ускоренного времени». Для прямоугольных

ячеек с различным соотношением между размерами электродов и межэлектродного расстояния исследована зависимость предельного тока и конвективной неустойчивости от угла наклона ячеек по отношению к вектору ускорения свободного падения. Показана связь величины предельного тока со структурой установившихся конвективных ячеек.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Бограчев Д.А., Григин А.П., Чибисов А.В. Применение численных методов в исследовании естественной конвекции в электрохимической системе // микрорельефов // Тезисы докладов VII Международного Фрумкинского симпозиума "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология". М.: ИЭЛ. 2000. С. 149.
2. Bograchev D.A., Davydov A.D. Theoretical study of electrochemical cell inclination on the limiting diffusion current // *Electrochimica acta*. 2002. V. 47. P.3277-3285.
3. Бограчев Д.А., Давыдов А.Д. Нестационарная естественная конвекция в модельной электрохимической системе с вертикальными и горизонтальными электродами// *Электрохимия*, 2003. Т.39. С.1082-1088.
4. Volgin V.M., Volgina O.V., Bograchev D.A., Davydov A.D. Simulation of Ion Transfer under Condition of Natural Convection by Finite-Difference Method // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. V. 546. P.15-22.
5. Волгин В.М., Давыдов А.Д., Бограчев Д.А. Анализ устойчивости нестационарной конвекции Рэлея - Бенара в электрохимических системах с избытком фонового электролита. // Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции "Современная электротехнология в промышленности России". Тула: ТулГУ. 2003. С.23-30
6. Бограчев Д.А., Волгин В.М., Давыдов А.Д. Нестационарные процессы в условиях естественной конвекции в электрохимической ячейке с горизонтально расположенными электродами. Критическое время возникновения конвективной неустойчивости при больших числах Рэлея // *Электрохимия*, 2004. Т.40. С.627-632.
7. Волгин В.М., Давыдов А.Д., Бограчев Д.А. Критическое время возникновения нестационарной конвекции Рэлея-Бенара в многокомпонентных электрохимических системах // Тезисы докладов Международной научной конференции "Современные проблемы математики, механики, информатики". Тула: ТулГУ. 2003. С.95-96.

Принято к исполнению 20/08/2004
Исполнено 21/08/2004

Заказ № 291
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095)318-40-68
www.autoreferat.ru

15453