

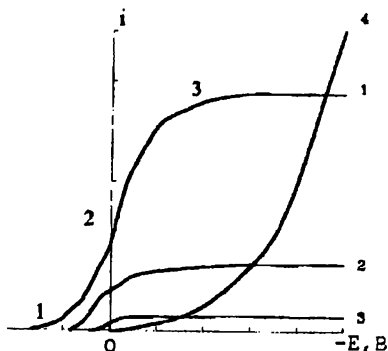
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ДИНАМИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ ЧАСТИЦ

Электрохимические реакторы с псевдооживленными слоями неэлектропроводных (стекло, песок, пластик), электропроводных (металлы и покрытые металлами гранулы), полупроводниковых (различные углеродные материалы) и протонпроводящих (ионообменные материалы) частиц широко изучаются и применяются в процессах разделения веществ. Все типы реакторов пригодны для разделения сложных смесей и переработки разбавленных растворов, что обуславливает их применимость в технологиях очистки окружающей среды. На основании результатов исследований и конструкторских разработок таких трехмерных электродных систем определены основные области и ограничения их применимости.

Электролизеры с псевдооживленными слоями (ПОС) частиц различной проводимости — инертными, металлическими, полупроводниковыми и протонпроводящими — позволяют решать задачи рационального производства вместе с обеспечением природоохранных мероприятий для таких сложных объектов, как гидрометаллургические производства, гальванические цеха, водоподготовка, электросинтез. Вместе с тем, следует акцентировать внимание на эксплуатационных особенностях различных электродных систем с целью наиболее полного использования их преимуществ.

Закономерности осаждения и разделения металлов на псевдооживленных электродах (ПОЭ) аналогичны таковым для всех систем интенсивного электролиза [1]. Остаточные концентрации извлекаемых компонентов определяются кинетическими параметрами электрохимических процессов (рисунок), в частности, разностью потенциалов выделения электроположительного и электроотрицательного компонентов (в простейшем случае выделения металла на фоне водорода).

Интенсификация же сводится к развитию поверхности электродов (участок 2 вольтамперной кривой на рисунке) и увеличению скорости массопереноса (участок 3 вольтамперной кривой).



К определению остаточной концентрации реагента на трехмерном электроде. 1–3 — парциальные кривые электровосстановления ионов металла,  $c_1 > c_2 > c_3$ ; 4 — парциальная кривая электровосстановления ионов водорода.

Аппараты с псевдооживленными слоями инертных частиц (ПОС ИЧ) используются в практике гальванопроизводства для переработки стоков и отработанных электролитов [2, 3]. Однако предлагается перерабатывать достаточно узкий круг объектов [1], куда входят, в основном, сульфатные и цианидные электролиты. Это связано, в первую очередь, с образованием токсичных продуктов электролиза на аноде. Создание диафрагменных аппаратов резко увеличивает стоимость и количество периферийных узлов, включая отдельные контуры циркуляции и их обслуживание.

Электролиз в ПОС ИЧ рекомендуется для переработки концентрированных растворов, хотя для ряда металлов возможно достижение граничной остаточной концентрации порядка 1 мг/л и менее. Обусловлено это понятием экономически обоснованной граничной концентрации [4], которая намного выше предельной, и зависит от электроотрицательности извлекаемого компонента. Последняя введена, поскольку в ПОС ИЧ при малых концентрациях ионов металла ВТ не превышают 10 % вследствие параллельных реакций. Эксплуатация аппаратов с ПОС ИЧ показала, что даже в стоках, содержащих драгоценные металлы, их извлечение до малых остаточных концентраций резко удорожает процесс. Поэтому электролиз в ПОС ИЧ используют для извлечения металлов до концентраций порядка 0,3 г/л [2].

Опыт переработки сточных вод показал, что, несмотря на повышение производительности электролиза за счет миграционной составляющей массопереноса, наблюдается нежелательное явление — разрушение частиц ПОС. Причины его кроются, очевидно, в возможности поляризации частиц ПОС за счет поверхностной (протонной) проводимости в весьма разбавленных растворах, где значительно возрастает напряженность электрического поля.

Попытка повысить производительность электролиза в ПОС ИЧ путем повышения частоты соударений частиц с электродом в режиме гид-

ротранспорта показала, что, несмотря на повышение скорости осаждения металла [5], значительно возрастают эксплуатационные расходы на поддержание режима циркуляции электролита.

Мы считаем, что электролиз в ПОС ИЧ целесообразно применять для ликвидации "залповых" выбросов, корректировки составов гальванических ванн от избытка ионов, возникшего за счет дисбаланса катодного и анодного ВТ, получения анодов электроосаждением из отработанных растворов в цикле нанесения покрытий.

Существенным расширением сферы применения метода может стать его использование совместно с устройствами ионообменной очистки разбавленных стоков в циклах безреагентной переработки элюирующих растворов. Притягательным здесь является то, что ионы металлов, извлеченные на ИОМ из растворов произвольного состава при элюировании могут быть переведены в простейшие растворы, например, сульфатные, не содержащие ПАВ. Такие растворы можно многократно использовать в циклах элюирования — извлечения металла.

Метод электролиза на псевдооживленных электродах (ПОЭ), давший в свое время базис для развития теоретических и прикладных исследований в приложении к проблемам гидроэлектрометаллургии [1], выявил ряд эксплуатационных проблем. Нами показано, что проблемы управления распределением поляризации ПОЭ и масштабирования реакторов могут быть успешно решены с учетом гидродинамики потока. Однако проблема зарастания мембраны металлом остается, поскольку при высоких плотностях тока возможна поляризация мембраны как за счет поверхностной проводимости, так и за счет проводимости по цепям полисопряжения ионообменных полимеров. Именно в этом кроется, по нашему мнению, суть проблемы. Попытки ухода от мембраны [6, 7] путем использования окисных анодов привели к резкому ухудшению таких показателей электролиза, как ВТ и глубина извлечения примеси.

С учетом из опытно-промышленных испытаний реакторов с ПОЭ мы считаем, что в гидрометаллургическом производстве такие электродные системы наиболее перспективны в процессах разделения металлов, очистки концентрированных электролитов от электроположительных примесей, т. е., там, где они могут с успехом заменить традиционные методы цементации, повышая производительность и глубину разделения. Процессы рафинирования металлов, несмотря на их экономическую эффективность, в ближайшее время не будут востребованы из-за отсутствия

новых сырьевых баз и необходимости крупных капиталовложений.

Наиболее перспективно применение реакторов с ПОЭ в электросинтезе и электросорбции. Возможность варьирования сорбционных и каталитических свойств электродных материалов на стадии синтеза позволяет создавать высокопроизводительные аппараты [8]. В настоящее время такие электродные системы могут найти применение, например, в очистке стоков с глубоким их окислением [9], при очистке биологических жидкостей.

Скорости массопереноса к слою частиц определяются скоростью стесненного обтекания частиц потоком и являются функцией плотности частиц и вязкости электролита. Дальнейшее увеличение скорости массопереноса достигается при использовании дополнительных факторов интенсификации движения электролита относительно поверхности электрода. Одним из факторов интенсификации является наложение переменного магнитного поля на слой частиц. В ИОНХ НАН Украины были предложены устройство и способ проведения электролиза в условиях магнитооживления [10]. Повышение напряжения в управляющем соленоиде приводило к интенсификации движения и увеличению степени расширения слоя частиц.

Аналогично иным трехмерным электродам, профили поляризации такого электрода определяются соотношением электропроводностей его фаз и подобны полученным ранее для ПОЭ. Благодаря дополнительным возмущениям движения частиц электрода, скорости массопереноса к магнитокипящему электроду в 2—3 раза выше, чем к ПОЭ при сохранении высокого качества осадков металла. Скорости массопереноса мало зависели от скорости протока электролита и размера частиц электрода.

Предложенный способ электролиза, несмотря на высокие скорости массопереноса и отличное качество осадков металлов, выявил отрицательные моменты. Это, в первую очередь, необходимость периодического намагничивания электродного материала. Кроме того, ряд конструктивных и технологических ограничений нивелировали преимущества электролиза на магнитокипящем электроде. Поэтому представляет интерес поиск иных возможностей интенсификации электрохимически управляемых процессов и разработка методов глубокой очистки растворов и разделения ионов в весьма разбавленных растворах. К числу таких методов относится предложенный нами метод электросорбции — электролиза в динамических слоях ионообменных материалов. Он из-

Класс	Интервал концентрации, М	ПТ, А/м <sup>2</sup>	U, В	Средний ВТ, %	Область применения
ПОС	10 <sup>0</sup> —10 <sup>-5</sup>	300	2—8	95—30	Извлечение и разделение металлов из концентрированных растворов
ИЧ		5000			
ПОЭ	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-6</sup>	1000	4—20	65—10	Извлечение и разделение металлов, электросинтез
Металл		20000			
ПОЭ (УМ)	10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-7</sup>	1000	4—50	55—20	Извлечение органических соединений из растворов. Электросинтез
ПОС	10 <sup>-4</sup> —10 <sup>-8</sup>	1000	4—50	80—30	Извлечение ионов из весьма разбавленных растворов
ИОМ		10000			

меняет собственно условия извлечения ионов, позволяя заменить переработку разбавленного раствора переработкой сконцентрированного в фазе ИОМ "твердого" раствора.

В зависимости от состава и условий прокачки раствора слои ионообменных гранул могут проявлять свойства как трехмерного электрода, так и твердого электролита [11, 12]. В первом случае реализуется электросорбция, во втором — перенос ионов к электроду, где происходит их разряд. При этом существенно изменяются характеристики собственно электрохимической реакции, практически до 1 возрастает значение коэффициента переноса  $\alpha$ .

На основании проведенных исследований и сопоставления их с известными публикациями нам представляется возможным классифицировать псевдооживленные электродные системы с различными типами проводимости по наиболее оптимальным концентрациям перерабатываемых электролитов и определить области их применения (таблица).

При этом разработка конкретных технологий должна строиться с учетом параметров электрохимической реакции, концентрации растворов и свойств применяемого гранулированного электродного материала.

**РЕЗЮМЕ.** Электрохімічні реактори із застосуванням псевдооживлених неелектропровідних (скло, пісок або пластмаси), електропровідних (гранули металів або покриті металом), напівпровідникових (різноманітні вуглецеві матеріали) та протонпровідних (іонообмінні матеріали) часток широко вивчаються та застосовуються у процесах розділення речовин. Кожен з типів реакторів придатний для розділення складних сумішей та очищення розбавлених розчинів, що дає змогу

використовувати їх у технологіях захисту навколишнього середовища. На базі досліджень та конструкторських розробок таких трьохмірних електродних систем визначено основні області та обмеження в їх застосуванні.

**SUMMARY.** Fluidised bed electrochemical reactors with non-conducting (glass, sand or plastics granules), conducting (metal or metal-coated granules), semiconductor (different carbon materials) and ion conductive (ion-exchange resins or inorganic ion exchangers) are widely studied and used for different separation processes. Each type of fluidised bed electrochemical reactors proposed for employment in complicated and dilute solutions treatment and thus in the technologies for environment protection and drink water purification. Based on the results of investigation and design of such 3D-electrode systems, main fields and limitations of their use are defined.

1. Marshall R. J., Walsh F. // Surf. Techn. -1985. -24, № 1. -P. 45—77.
2. BEWT (Water Engineers Ltd.) Industrial Literature // Tything Road, Arden Forest Industrial Estate, Alcester, Warwickshire, D49 6ES, UK.
3. АО "Темл". Каталог выпускаемой продукции 1991—1996 / Хмельницкий, 280000, пр. Мира 99—101, Украина.
4. Stankovic V. D., Janes D. // Inst. Chem. Engng. Symp. Ser. -1986. -№ 51. -С. 269—279.
5. А.с. СССР № 1186701, МКИ С25 С 1/00 / Н. А. Шваб, А. В. Городынский, И. А. Шваб и др.
6. Pat. GB1513259 / M. Fleischmann, F. Goodridge, C. J. Vance. -Publ. 07.06.1978.
7. Цапах С. Л., Красиков Б. С., Ржевский И. В. // Журн. прикл. химии. -1988. -61, № 1. -С. 64—67.
8. Kazdobin K. // Proc. 2nd Int. Congr. on Electroorganic Synthesis. -Kurashiki, Japan. 27—30.09.94. -P. 2-38.
9. Tennakoon C. L., Bhardwaj R. C., Bockris J. O'M. // J. Appl. Electrochem. -1997. -26, № 1. -P. 18—19.
10. Шваб Н. А., Кондрук Е. И. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 12. -С. 1268—1271.
11. Belyakov V., Kazdobin K., Dzia'zko Yu. // Proc. Int. Conf. on Ion Exchange ICIE '95. -Takamatsu, Japan, Dec. 4—6, 1995. -P. 343—348.
12. Kazdobin K. A., Stefanlak N. V., Belyakov V. N. // CHISA'98 Int. Congress on Chem. Eng. -Prague, Aug. 23—26, 1998.