

ДК 541.135.5

И. А. Шваб, В. Д. Литовченко

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОЖИЖЕНИЯ СЛОЯ СТЕКЛЯННЫХ ЧАСТИЦ НА КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Исследовано влияние режимов ожихения слоя стеклянных частиц различного диаметра на скорость массопереноса и качество катодных осадков меди. Установлено, что сравнительно с псевдоожихенным слоем равномерного ожихения режим гидротранспорта стеклянных частиц значительно повышает скорость массопереноса и увеличивает область рабочих плотностей тока с одновременным получением качественных катодных осадков меди. Дано объяснение этим процессам.

Псевдоожихенные слои частиц позволяют резко интенсифицировать процессы теплообмена и массопереноса в химической технологии [1] и, в частности, резко увеличивают скорость электрохимических процессов, протекающих с диффузионными ограничениями [2, 3]. Режим ожихения играет существенную роль при создании реакторов для проведения процессов. Известны равномерный режим ожихения, струйный и гидротранспортный [1]. Наиболее распространен равномерный режим ожихения слоя частиц, который применяется не только в химической технологии, но и для проведения электрохимических процессов [2, 3]. Массоперенос при электролизе в псевдоожихенном слое неэлектропроводных частиц обусловлен скоростью обтекания электрода (соответственно частиц) и частотами соударений частиц с электродом. Соотношение этих составляющих массопереноса определяется размером частиц и их плотностью [4]. Наибольший вклад в массоперенос вносит скорость обтекания электрода потоком электролита. Поэтому дальнейшее увеличение скорости массопереноса в такой системе может быть достигнуто повышением скорости обтекания электрода электролитом. Это может быть достигнуто при использовании режима гидротранспорта частиц. При повышении скорости потока раствора псевдоожихенный слой расширяется и при достижении скорости витания частиц они выносятся потоком из канала. Если подавать частицы в канал непрерывно, то реализуется режим гидротранспорта [1]. В этом режиме скорость обтекания электрода в псевдоожихенном слое частиц и, соответственно, будет больше скорость массопереноса.

Для подтверждения этого нами были проведены исследования по влиянию режима гидро-

транспорта стеклянных частиц различного диаметра на предельные токи диффузии при электровосстановлении ионов меди на плоском катоде, а также на структуру катодных осадков меди. Для исследований использовали электролит, содержащий $3.15 \cdot 10^{-5}$ М сульфата меди и 1 М сульфата натрия, и стеклянные частицы со средним диаметром фракций 0.07, 0.17 и 0.22 см. Предельные токи диффузии электровосстановления ионов меди определяли при помощи потенциостата "ПИ-50" и двухкоординатного самописца. Исследования проводили при температуре 24—25 °С в сконструированной нами ячейке, изготовленной из органического стекла (рис. 1). Она состоит из катодного и анодного пространств прямоугольной формы, разделенных полупроницаемой диафрагмой из термически уплотненной хлоридной ткани. Катодное пространство представляет собой прямоугольный канал, разделенный тонкой пористой пластинкой (5). Рабочим электродом служил медный диск диаметром 1 см, запрессованный заподлицо в плоскую оправку

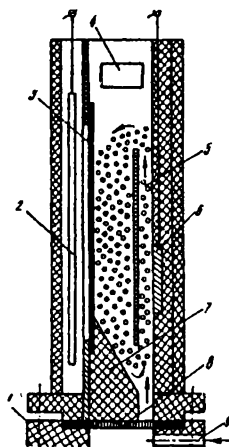


Рис. 1. Ячейка для изучения катодных процессов в псевдоожихенном слое неэлектропроводных частиц и в режиме гидротранспорта частиц: 1 — корпус распределителя потока электролита; 2 — противозлектрод; 3 — диафрагма; 4 — окно слива раствора; 5 — пористая перегородка; 6 — рабочий электрод; 7 — опускная площадка частиц; 8 — поддерживающая сетка; 9 — отверстие для подачи электролита.

© И. А. Шваб, В. Д. Литовченко, 2000

из оргстекла, которая помещалась в пазы боковых стенок катодного пространства. В основании катодного пространства размещен распределитель потока электролита, выполненный в виде полиэтиленовой сетки. В отсутствие вкладыша с опускной площадкой для частиц (7) и тонкой пористой перегородки (5) реализуется ячейка с равномерно псевдоожженным слоем. Вкладыш и пористая перегородка обеспечивали режим гидротранспорта частиц. Струя электролита, сформированная щелевым каналом в нижней части ячейки, увлекает частицы вдоль катода в верхнюю часть ячейки. Здесь скорость раствора из-за расширения канала гидротранспорта уменьшается, и частицы под действием силы тяжести опускаются вниз на опускную площадку, откуда, скатываясь, вновь поступают в канал гидротранспорта. Так реализовалась непрерывная циркуляция частиц вдоль катода. Устойчивый режим гидротранспорта с плотным потоком частиц, как показали исследования, реализовался при следующих параметрах ячейки: расстояние от катода к пористой перегородке — $(10-15)d_{\text{ч}}$; ширина канала, формирующего струю потока — $(7-12)d_{\text{ч}}$; ширина окна подачи частиц между опускной площадкой и пористой перегородкой — $(12-17)d_{\text{ч}}$. При этих параметрах ячейки даже при значительных скоростях потока электролита частицы не уносились из ячейки. Псевдоожженный слой или гидротранспорт частиц реализовался подачей электролита через отверстие (9) под распределитель центробежным насосом. Скорость подачи электролита регулировали вентилем, скорость измеряли ротаметром.

Исследования показали, что предельные токи диффузии электровосстановления ионов меди линейно уменьшаются с ростом скорости потока электролита и возрастают при увеличении диаметра гидротранспортируемых частиц (рис. 2).

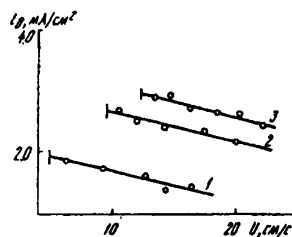


Рис. 2. Зависимость предельных токов диффузии электровосстановления ионов меди на плоском катоде от скорости протока электролита при гидротранспорте стеклянных частиц. Средний диаметр фракции частиц: 1 — 0.07; 2 — 0.17; 3 — 0.22 см.

Предельные токи диффузии в этом случае обуславливаются скоростью обтекания катода потоком и частотой соударений частиц с ним. При соударении частиц с катодом, как и при электролизе в псевдоожженном слое неэлектропроводных частиц с равномерным ожижением [4], диффузионный слой вносится объемом электролита с концентрацией, равной объемной. Это вызывает увеличение тока на катоде, которое тем больше, чем больше частота соударений. Наблюдаемое снижение предельных токов с ростом скорости потока электролита объясняется снижением частоты соударений частиц с катодом. Поскольку скорость подачи частиц в канал гидротранспорта в нашем случае постоянна, увеличение скорости потока электролита приводит к уменьшению числа частиц в канале гидротранспорта. Вследствие этого, как и в случае псевдоожженного слоя при повышении скорости протока [5], число соударяющихся частиц с катодом снижается, вклад токов соударений в предельные токи диффузии уменьшается. При этом считается, что скорость обтекания катода потоком постоянна и, согласно [1], равна скорости витания частиц. Рост токов диффузии при увеличении диаметра частиц обусловлен увеличением скорости обтекания катода потоком вследствие повышения скорости витания. Для практических целей процесс гидротранспорта рекомендуется вести в плотном слое, т. е. при скорости потока раствора вблизи начала гидротранспорта частиц.

Для сравнения на рис. 3 приведены зависимости предельных токов диффузии при электролизе в псевдоожженном слое стеклянных частиц (данные из [6]). Видно, что использование режима гидротранспорта частиц при электролизе позволяет достичь значительно большей интенсивности электролиза, чем псевдоожженный слой с равномерным ожижением.

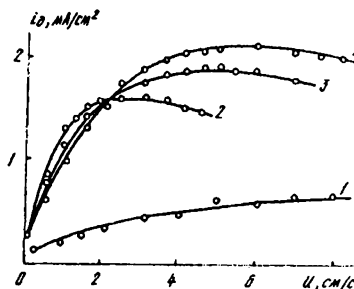


Рис. 3. Зависимость предельных токов диффузии электровосстановления ионов меди на плоском катоде в псевдоожженном слое стеклянных частиц различного диаметра от скорости протока электролита: 1 — в канале без частиц; 2, 3, 4 — средний диаметр фракции частиц 0.07; 0.17 и 0.22 см соответственно.

Качество катодных осадков меди в зависимости от диаметра частиц, гидродинамических параметров псевдооживленного слоя и плотности тока (концентрация ионов меди в растворе $8 \cdot 10^{-2}$ М, толщина осадка меди 75—100 мкм)

Средний диаметр частиц, см	Соотношение рабочей и предельной диффузионной плотностей тока	Характеристика катодного осадка
Псевдооживленный слой стеклянных частиц (относительная степень расширения слоя 1.5)		
0.09	0.5	Мелкокристаллический, гладкий
0.09	0.75	Мелкокристаллический, гладкий с дендритами по краям
0.09	0.85	Порошкообразный
0.09	1.0	Порошкообразный
0.25	0.75	Мелкокристаллический, гладкий
0.25	0.85	Дендритообразный
0.25	1.0	Порошкообразный
Гидротранспорт (скорость потока раствора и частиц 5 см/с)		
0.09	0.75	Матовый
0.09	0.85	Мелкокристаллический, гладкий
0.09	1.0	Порошкообразный
скорость потока раствора и частиц 10 см/с		
0.25	0.75	Полублестящий
0.25	0.85	Мелкокристаллический, гладкий
0.25	1.0	Порошкообразный

Ф:

Как показано в [6, 7], электролиз в псевдооживленном слое стеклянных частиц позволяет улучшить качество катодных осадков металлов при одновременном повышении интенсивности электролиза. Это обусловлено пластической деформацией поверхности растущего осадка частицами при соударении их с катодом и увеличением плотности локаций, что непосредственно влияет на процесс электрокристаллизации [7]. Для получения качественных катодных осадков глубина пластической деформации осадка частицами должна быть больше скорости роста осадка в единицу времени. Глубина пластической деформации определяется кинетической энергией

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

частиц в момент соударения, т. е. скоростью частицы, диаметром и плотностью ее материала.

В связи с тем, что скорость движения стеклянных частиц в режиме гидротранспорта значительно больше, чем в псевдооживленном слое, следует ожидать улучшения качества катодных осадков меди даже при проведении электролиза разбавленных растворов.

Исследования показали (таблица), что электролиз в режиме гидротранспорта стеклянных частиц позволяет улучшить качество катодных осадков меди даже при проведении процесса в области предельных токов диффузии. Увеличение диаметра частиц приводит к повышению плотности тока и, как следствие, получению гладких мелкокристаллических осадков. При электролизе в псевдооживленном слое стеклянных частиц с равномерным оживлением хорошие катодные осадки меди получают в области более низких плотностей тока (таблица).

Таким образом, использование режима гидротранспорта стеклянных частиц позволяет увеличить скорость массопереноса при электролизе и одновременно улучшить качество катодных осадков меди.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив режимів зрідження шару скляних частинок різних діаметрів на швидкість масопереносу та якість катодних осадків міді. Встановлено, що в порівнянні з псевдозрідженим шаром рівномірного зрідження режим гідротранспорту скляних частинок значно підвищує швидкість масопереносу та збільшує область робочих густин струму з одночасним одержанням якісних катодних осадків міді. Дано тлумачення цим процесам.

SUMMARY. Investigations of the effect of conditions of fluidizing a bed of glass beads of different diameters on mass transfer rate and the quality of cathode copper deposits have been carried out. It has been found that in comparison with uniformly fluidized bed, the hydrotransport of glass beads increases substantially the mass transfer rate and the working current density region, which enables sound cathode copper deposits to be obtained. An explanation of these processes is given.

1. Тодес О. М., Цитович О. Б. Аппараты с кипящим зернистым слоем. -Л.: Химия, 1981. -С. 295.
2. Шваб Н. А. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 2. -С. 622—626.
3. Kreysa G., Pionteck S., Heitz E. A. // J. Appl. Electrochem. -1975. -5. -Р. 305—312.
4. Шваб Н. А. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 7. -С. 37—43.
5. Шваб Н. А., Стефаняк Н. В. // Там же. -1986. -52, № 2. -С. 211—213.
6. Шваб Н. А., Кондрук Е. І., Агужен А. Я. // Там же. -1985. -51, № 2. -С. 170—174.
7. Шваб Н. А., Лев Е. С., Литовченко В. Д. // Там же. -1998. -64, № 3. -С. 37—43.

Поступила 08.06.98