

УДК 541.135

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТОКА В ПСЕВДООЖИЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В РАМКАХ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

С. В. Бордунов, А. В. Городыский, Н. А. Шваб

До настоящего времени в публикациях по псевдооживленным электродам (ПОЭ) рассматривались теоретические модели [1—3] массопереноса в ПОЭ постоянной площади поперечного сечения. Как теоретически, так и практически важно изучить с позиций модели идеального вытеснения (МИВ) массоперенос в ПОЭ с поперечным сечением A , зависящим от высоты ПОЭ x . В данной работе эта зависимость квадратична:

$$A(x) = A_0 + Bx + Ex^2, \quad (1)$$

где A_0 — площадь нижнего сечения ПОЭ ($x=0$); B , E — небольшие постоянные, определяющиеся из конструктивных размеров ячейки (например параметры усеченного конуса). Модель идеального вытеснения предполагает, что в фиксированный момент времени концентрация меняется лишь по высоте псевдооживленного электрода, а по поперечному сечению ПОЭ она постоянна.

Соотношение (1) при $E=0$ осуществляется, например, в ячейке [5]. В такой ячейке $A(x)$ увеличивается с возрастанием x ($B>0$), а вектор плотности тока приблизительно нормален вектору линейной скорости протока электролита. Эти отличительные особенности обуславливают ряд важных преимуществ этой ячейки по сравнению с иными конструкциями.

Приняв, что электропроводность твердой и жидкой фаз по высоте ПОЭ и во времени не меняются, рассмотрим сначала нестационарную МИВ массопереноса в ПОЭ. Следуя Уолкеру и Рэггу [2], запишем такое уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{Q}{\varepsilon A} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{ka}{\varepsilon} c, \quad (2)$$

где $c=c(x, t)$ — концентрация в электролите ионов вещества, восстанавливающегося на псевдооживленном катоде; Q — объемная скорость электролита; ε — порозность ПОЭ; k — коэффициент массопереноса; a — удельная поверхность ПОЭ; t — время. В уравнении (2) член $\frac{Q}{\varepsilon A} \frac{\partial c}{\partial x}$ отвечает за конвективный перенос вещества, а член $-\frac{ka}{\varepsilon} c$ соответствует утверждению, что массоперенос пропорционален первой степени локальной концентрации. Подставляя A из (1) в (2), получаем уравнение нестационарной МИВ для случая квадратичного закона изменения поперечного сечения ПОЭ с его высотой:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{Q}{\varepsilon} \frac{1}{A_0 + Bx + Ex^2} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{ka}{\varepsilon} c. \quad (3)$$

Начальное условие задаем в виде:

$$c(x, 0) = c_0^0. \quad (4)$$

Электролит, находящийся в миксере («резервуаре», согласно [2]), считаем зоной идеального перемешивания. Если объем зоны идеального

перемешивания и объемную скорость течения электролита считать постоянными во времени, уравнение балланса массы для миксера записывается в виде [2, 3]:

$$\frac{d}{dt} c_i = \tau^{-1} (c_0 - c_i), \quad (5)$$

где

$$c_0 \equiv c(L, t); \quad (6)$$

$$c_i \equiv c(0, t), \quad (7)$$

(τ — среднее время пребывания микрообъема электролита в зоне идеального перемешивания [2]; L — высота псевдооживленного электрода). Пропуская промежуточные преобразования, запишем решение уравнения (3) с начальным условием (4) и граничным (7):

$$c(x, t) = \Phi_x c_i(t - \Theta_x) 1(t - \Theta_x). \quad (8)$$

Подставив в (8) $x = L$, получим:

$$c_0(t) = \Phi c_i(t - \Theta) 1(t - \Theta). \quad (9)$$

В выражениях (8) и (9) $1(t - \Theta)$ — единичная функция Хевисайда;

$$\Phi_x \equiv \exp\left[-\frac{ka}{\varepsilon} \Theta_x\right]; \quad \Phi \equiv \exp\left[-\frac{ka}{\varepsilon} \Theta\right]; \quad (10)$$

$$\Theta_x \equiv \frac{\varepsilon}{Q} \left(A_0 x + \frac{B}{2} x^2 + \frac{E}{3} x^3\right); \quad \Theta \equiv \Theta_x(x = L). \quad (11)$$

Выясним смысл величин Θ_x, Θ , имеющих размерность времени.

$$\Theta_x = \frac{\varepsilon}{Q} \left(A_0 x + \frac{B}{2} x^2 + \frac{E}{3} x^3\right) = \frac{\varepsilon}{Q} \int_0^x A(x) dx. \quad (12)$$

Величина $\varepsilon \int_0^x A dx$ есть объем пустот в ПОЭ высоты x . Следовательно,

Θ_x — среднее время пребывания микрообъема электролита в Θ_x/Θ части ПОЭ, а Θ — во всем ПОЭ ($x = L$).

Полученные выражения (8) и (9), равно как и (18—24), (28), (30—32), описывают поле концентраций в ПОЭ для систем как с рециркуляцией электролита, так и без нее. Для нахождения зависимости концентрации от времени в (8) и (9) необходимо задать в явном виде $c_i = c_i(t)$. Для этого решим с помощью преобразования Лапласа уравнение (3) с условиями (4—7), воспользовавшись при этом теоремой об интегрировании образа Лапласа по параметру Φ :

$$c_i/c_i^0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} - n \frac{\Theta}{\tau}\right)^n \exp\left(-\frac{t}{\tau} + n \frac{\Theta}{\tau}\right). \quad (13)$$

Выражение (13) описывает зависимость относительной концентрации в электролите ионов восстанавливающегося на псевдооживленном катоде вещества от времени электролиза с рециркуляцией электролита. Получим приближенную оценку для параметров, входящих в (13), которая гарантирует сходимость (13) при не слишком больших t . Пренебрегая в (13) t/τ по сравнению с $n(n \rightarrow \infty)$ и заменяя факториал n по формуле Стирлинга, получаем следующий результат:

$$\Theta/\tau + \ln \frac{\Phi\Theta}{\tau} \leq -1. \quad (14)$$

Поскольку в условиях эксперимента, как правило, $\Theta \ll \tau$, неравенство (14) выполняется.

Подставляя c_i из (13) в (8), получаем выражение, описывающее изменение концентрации во времени и по высоте ПОЭ для рециркулирующего электролита:

$$\frac{c(x, t)}{c_i^0} = \Phi_x 1(t - \theta_x) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} - n \frac{\theta}{\tau} - \frac{\theta_x}{\tau} \right)^n \exp \left(- \frac{t}{\tau} + n \frac{\theta}{\tau} + \frac{\theta_x}{\tau} \right). \quad (15)$$

Рассматриваем далее изменение локального тока во времени и по высоте ПОЭ. Бесконечно малое приращение величины тока dI , соответствующее бесконечно малому увеличению высоты ПОЭ dx , описывается выражением [2, 3]:

$$dI = zFkaAc dx \quad (16)$$

или

$$I(x, t) = zFka \int_0^x c(x, t) A(x) dx. \quad (17)$$

Зависимости $I = I(x, t)$ приобретают простой вид, если ввести величину средней концентрации $\langle c \rangle_x$ на интервале $[0, x]$ с учетом зависимости поперечного сечения ПОЭ от x :

$$\langle c \rangle_x = \int_0^x c(x, t) A(x) dx / \int_0^x A(x) dx. \quad (18)$$

Аналогично определим среднее значение концентрации на интервале $[0, L]$:

$$\langle c \rangle = \int_0^L c(x, t) A(x) dx / \int_0^L A(x) dx. \quad (19)$$

С учетом (12), (17—19) получаем выражения, описывающие изменение локального тока во времени и по высоте ПОЭ (20), а также изменение локального тока на вершине ПОЭ во времени (21):

$$I(x, t) = \frac{zFkaQ\Phi_x}{\varepsilon} \langle c \rangle_x; \quad (20)$$

$$I_L(t) = \frac{zFkaQ\Phi}{\varepsilon} \langle c \rangle. \quad (21)$$

Для вычисления интеграла (17) необходимо задать $c(x, t)$ в явном виде. Однако для систем, например с рециркуляцией электролита, результат интегрирования очень громоздок. В то же время величина Φ_x мала. Поэтому в (8) пренебрегаем Φ_x по сравнению с t и, подставляя результат в (17), получаем:

$$I(x, t) = zFQ(1 - \Phi_x) c_i(t); \quad (22)$$

$$I_L(t) = zFQ(1 - \Phi) c_i(t). \quad (23)$$

В таком приближении величина относительного локального тока зависит лишь от высоты ПОЭ:

$$\frac{I(x, t)}{I_L(t)} = \frac{1 - \Phi_x}{1 - \Phi}. \quad (24)$$

Подставляя c_i из (13) в (22) и (23), получаем приближенные выражения, описывающие для рециркулирующего электролита изменение локального тока во времени и по высоте ПОЭ (25), а также изменение локального тока на вершине ПОЭ во времени (26):

$$I(x, t) = zFQ(1 - \Phi_x) c_i^0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} - n \frac{\theta}{\tau} \right)^n \exp \left(- \frac{t}{\tau} + n \frac{\theta}{\tau} \right); \quad (25)$$

$$I_L(t) = zFQ(1 - \Phi)c_i^0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau} - n \frac{\theta}{\tau} \right)^n \exp\left(-\frac{t}{\tau} + n \frac{\theta}{\tau}\right). \quad (26)$$

Полученные выше выражения относятся к нестационарной МИВ. В условиях эксперимента объем электролита, как правило, много больше объема ПОЭ. Следовательно, производной по времени в (3) можно пренебречь [3]. Кроме того, в таких условиях для систем с рециркуляцией электролита число циклов электролиза N [4] практически совпадает с t/τ . Таким образом, уравнение (3) переписывается в виде (приближенная или стационарная МИВ):

$$\frac{Q}{\varepsilon(A_0 + Bx + Ex^2)} \frac{dc}{dx} = -\frac{ka}{\varepsilon} c. \quad (27)$$

Из (27) получаем

$$c_0 = \Phi c_i. \quad (28)$$

Подставив c_0 из (28) в (5) и проинтегрировав, запишем:

$$c_i/c_i^0 = \exp[-N(1 - \Phi)]. \quad (29)$$

Формула (29) описывает в рамках приближенной МИВ изменение относительной концентрации от числа циклов электролиза с рециркуляцией электролита. Сравним выражения (29) и (13) при следующих значениях параметров [2, 3]: $A_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ м²; $Q = 5,347 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $\varepsilon = 0,55$; $k = 3,67 \cdot 10^{-5}$ м/с; объем зоны идеального перемешивания $V = 10^{-2}$ м³; $a \approx 10^4$ м⁻¹; $L = 5 \cdot 10^{-2}$, а также $B = 0,4 \cdot 10^{-2}$ м; $E = 0$. При тех же значениях параметров, а также при $D = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с [4] проведем аналогичный расчет по формулам (17) [2] (МИВ для $B, E = 0$) и (9) [4]. Результаты численного расчета приведены в таблице, из которой видно, что уравнения (29) и (13) дают практически идентичные результаты, то есть приближенную МИВ можно считать корректной. Далее, при малых высотах ПОЭ результаты расчета по всем четырем формулам должны приблизительно совпадать, что и получено. Это, в свою очередь, является косвенным подтверждением правильности выражений (29) и (13).

Зависимость относительной концентрации от t/τ

t/τ	c_i/c_i^0 по формулам				t/τ	c_i/c_i^0 по формулам			
	(29)	(13)	(17) [2]	(9) [4]		(29)	(13)	(17) [2]	(9) [4]
0	1	1	1	1	1,6	0,2476	0,2476	0,2692	0,2627
0,2	0,8399	0,8403	0,8487	0,8461	1,8	0,2080	0,2081	0,2285	0,2223
0,4	0,7054	0,7055	0,7203	0,7159	2,0	0,1747	0,1746	0,1939	0,1881
0,6	0,5923	0,5925	0,6113	0,6057	3,0	0,0730	0,0729	0,0854	0,0815
0,8	0,4976	0,4980	0,5188	0,5125	4,0	0,0305	0,0304	0,0376	0,0353
1,0	0,4179	0,4179	0,4403	0,4337	5,0	0,0128	0,0127	0,0166	0,0153
1,2	0,3511	0,3512	0,3737	0,3669	10,0	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002
1,4	0,2948	0,2947	0,3172	0,3105					

Пользуясь (16) и находя $c(x, t)$ из (27)

$$c(x, t) = \Phi_x c_i(t), \quad (30)$$

получим выражения, описывающие в рамках приближенной МИВ изменение локального тока во времени и по высоте ПОЭ (31), а также локального тока на вершине ПОЭ во времени (32):

$$I(x, t) = zFQ(1 - \Phi_x)c_i(t); \quad (31)$$

Подставив c_i из (29), получаем формулы аналогичного смысла для систем с рециркуляцией электролита

$$I(x, N) = zFQ(1 - \Phi_x) c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)]; \quad (33)$$

$$I_L(N) = zFQ(1 - \Phi) c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)]. \quad (34)$$

Приближенная МИВ дает то же значение относительного локального тока, что и нестационарная МИВ. Совпадают также формулы (22) и (31), (23) и (32).

Таким образом, полученные в данной работе формулы (8), (9), (13), (15), (18—26), (28—34) могут быть использованы для учета изменения во времени локального тока и концентрации ионов вещества, восстанавливающегося на псевдооживленном катоде, и распределения их по высоте ПОЭ для случая квадратичной зависимости поперечного сечения $A(x)$. Кроме того, для ячеек постоянного поперечного сечения ($B, E=0$) уравнения (28), (29), (32), (34) переходят соответственно в (16), (17), (38), (39) работы [2]. Как показал численный расчет, приближенная МИВ корректна, отсюда следует, что формулы (24) и (28—34) также справедливы.

1. Fleischmann M., Oldfield J. W. Fluidised bed electrodes. Pt 1.—J. Electroanal. Chem., 1971, 29, N 2, p. 211—230.
2. Walker A. T. S., Wragg A. A. The modelling of concentration time relationships in recirculating electrochemical reactor systems.—Electrochim. acta, 1977, 22, N 10, p. 1129—1133.
3. Muttoo L. H., Wragg A. A. Concentration-time behavior in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plugflow model.—J. Appl. Electrochem., 1978, 8, N 5, p. 467—473.
4. Шваб Н. А., Городыский А. В. Электрохимическое разделение металлов при помощи псевдооживленного электрода. I. Расчет количества ступеней электролиза.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 563—564.
5. А. с. 905330 (СССР). Электролизер кипящего слоя / А. В. Городыский, Н. А. Шваб, К. А. Каздобин.—Опублик. в Б. И., 1982, № 6.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 16.12.82

УДК 541.135:546.56

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ НИЗКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин, К. К. Лепесов

В растворах индифферентных электролитов, не образующих комплексных соединений с ионами меди, разряд и ионизация меди характеризуются плавными поляризационными кривыми суммарных двухэлектронных реакций [1—3]



которые протекают по стадийному механизму [1—6].

В присутствии лигандов, образующих комплексы с ионами Cu^+ , поляризационные кривые разряда и ионизации меди имеют две сту-