

## Про дифузію іонів основного металу під час електролізу розплавлених солей

В. О. СКАЧКОВ, В. І. ІВАНОВ, В. П. ГРИЦАЙ, Ю. В. МОСЕЙКО

Запорізька державна інженерна академія

Сформулирована и решена задача диффузии ионов основного металла при электролизе расплавленных солей. Показаны особенности формирования гидродинамического, теплового и концентрационного пограничных слоев по длине образующей катода, а также необходимость организации направленного движения ионов расплава для повышения выхода основного металла по току.

Сформульовано та вирішено задачу дифузії іонів основного металу під час електролізу розплавлених солей. Показано особливості формування гідродинамічного, теплового та концентраційного прилежових шарів щодо довжини утворюючої катода, а також необхідність організації спрямованого руху іонів розплаву для підвищення виходу основного металу за струмом.

It is formulated and decided task of diffusion for ions of main metal at the electrolysis of molten salts. There are shown forming features of hydrodynamic, thermal and concentration boundary layers on length of generatrix cathode, and also organization necessity of the directed motion fusion ions for the increase of metal fall on a current.

**Вступ.** Електроліз розплавлених солей в електрохімічній комірці з осадженням кристалічного металу на катоді широко застосовують під час виробництва тугоплавких металів таких як титан, ванадій, цирконій та інші [1].

**Стан питання.** Нерівномірний вихід основного металу за струмом під час електролізу свідчить про значний вплив теплової та гідродинамічної ситуації у робочій зоні електрохімічній комірці на механізм процесу перенесення іонів металу. Інтенсифікація процесів виробництва тугоплавких металів ставить вимогу ретельного вивчення теплових, електричних і гідродинамічних явищ у робочій зоні електрохімічній комірці в їх взаємозв'язку та подальшому впливі на процес у цілому [2].

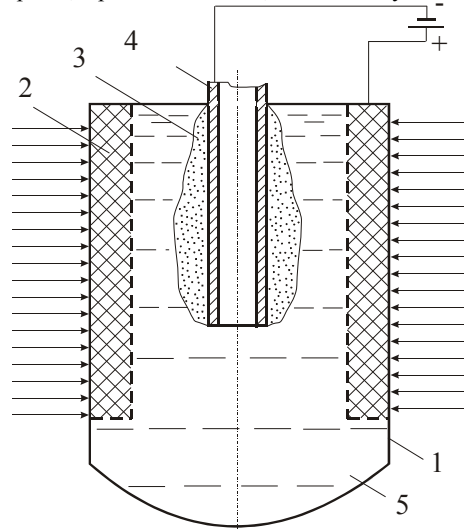
Відомо, що з підведенням достатньої зовнішньої різниці потенціалів до електрохімічній комірці відбувається активна міграція іонів основного металу до катода й подальше відновлення їх на його поверхні. З підвищенням температури в електрохімічній комірці є можливою поява термогравітаційної конвекції, яка залежно від конкретних умов або прискорює або уповільнює або зовсім гальмує процес електролізу. Окрім того, в міру відновлення іонів основного металу суттєво знижується його концентрація в розплавленому електроліті біля катода. Як наслідок, також знижується щільність розплаву поблизу даного електроду, що може сприяти виникненню конвективного потоку рідини [3].

**Постановка задачі.** Завданням дослідження є вивчення процесу дифузії іонів основного металу в електрохімічній комірці під час електролізу розплавлених солей.

**Головна частина досліджень.** Виходячи із спрощеної схеми електролітичної комірці для одержання металу (рис. 1) можна припустити наявність циркуляції маси розплавленого електроліту між електродами, напрям переміщення якого залежить від організації технологічного процесу (рис. 2).

Процес перенесення іонів основного металу в розплавлених середовищах під час електролізу визначається як фізичними властивостями розплаву, формою та розмірами об'єму, що займає розплав, так і параметра-

ми електричного поля. За умов конвективного потоку розплаву припускають віссиметричний характер розподілу змінних параметрів процесу (швидкості, температури та концентрації) в електрохімічній комірці. Переміщення електроліту в комірці приймають сталим і ламінарним, а розплав – таким, що нестискується.



1 - реторта; 2, 3 - анодна та катодна маса відповідно;  
4 - катод; 5 - розплавлений електроліт

Рис. 1. Схема електролітичної комірці для одержання металу

Відповідно до прийнятих припущень математичне формулювання зазначеного процесу зводиться до крайової задачі [4] у наближенні теорії прилежового шару та записується як система інтегро-диференціальних рівнянь гідродинаміки, перенесення теплоти та маси у критерійному вигляді:

$$\frac{d}{d\xi} \int_0^{\delta_1} Re_{\xi}^2 d\xi = \int_0^{\delta_1} Gr \cdot \theta d\eta + \int_0^{\delta_1} Gr_d \cdot \beta d\eta - \left. \frac{\partial Re_{\xi}}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} \quad (1)$$

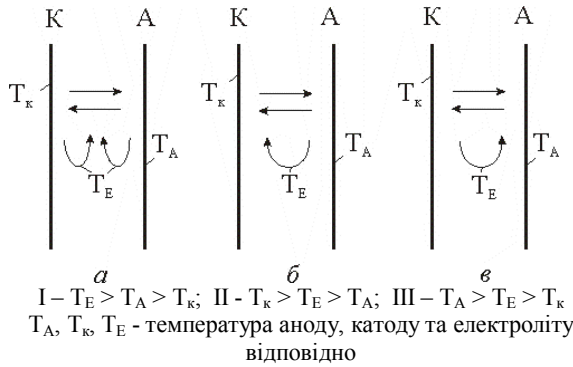


Рис. 2. Схема руху розплавленого електроліту (прямими стрілками показано рух іонів металу)

$$\frac{d}{d\xi} \int_0^{\delta_2} Re_\xi \cdot \theta d\eta = -\frac{1}{Pr} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \quad (2)$$

$$\frac{d}{d\xi} \int_0^{\delta_3} Re_\xi \cdot \beta d\eta = -\frac{1}{Sc} \frac{\partial \beta}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \quad (3)$$

з крайовими умовами

$$Re_\xi = Re_\eta = 0, \quad \theta = 1, \quad \beta = 0, \quad \text{коли } \eta = 0; \quad (4)$$

$$Re_\xi = 0, \quad \frac{\partial Re_\xi}{\partial \eta} = 0, \quad \text{коли } \eta = \delta_1(\xi); \quad (5)$$

$$\theta = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0, \quad \text{коли } \eta = \delta_2(\xi); \quad (6)$$

$$\beta = 1, \quad \frac{\partial \beta}{\partial \eta} = 0, \quad \text{коли } \eta = \delta_3(\xi) \quad (7)$$

і початковим розподілом швидкості, температури та концентрації, що згідно до умов (4)-(7) мають вигляд

$$Re_\xi = \frac{\eta}{\delta_1} - 2 \left( \frac{\eta}{\delta_1} \right)^2 + \left( \frac{\eta}{\delta_1} \right)^3; \quad (8)$$

$$\theta = 1 - 1,5 \frac{\eta}{\delta_2} - 0,5 \left( \frac{\eta}{\delta_2} \right)^3; \quad (9)$$

$$\beta = 1 - 1,5 \frac{\eta}{\delta_3} - 0,5 \left( \frac{\eta}{\delta_3} \right)^3, \quad (10)$$

де  $Re, Gr, Gr_d, Pr, Sc$  - числа Рейнольдса, Грасгофа, Грасгофа дифузійного, Прандтля та Шмідта відповідно;

$$\delta_3 = \left\{ -\frac{45}{4Sc \cdot M^2} \cdot \left[ 0,5 \cdot \ln \left( \xi^2 - 1,46 \frac{\xi}{M} + \frac{0,57}{M^2} \right) - 3,66 \cdot \arctg(5,44 \xi \cdot M - 3,97) \right] \right\}^{0,5} \quad (16)$$

де  $M = \varphi(Gr, Pr, N)$ .

Результати подальших обчислювань з використанням рівняння (16) у широкому діапазоні значень числа Шмідта  $Sc$  дозволили встановити відсутність концентраційного примежового шару, коли параметр  $\xi M$  складає  $0 \dots 0,68$ . Повну автомодельність відносно даного параметра спостерігають за значенням  $\xi M$ , що більше ніж 1,20.

Слід зазначити, що особливістю створення концентраційного примежового шару порівняно з

$\theta, \beta$  - безрозмірні температура та концентрація відповідно;  $\delta_1(\xi); \delta_2(\xi); \delta_3(\xi)$  - товщина гідродинамічного, теплового та концентраційного примежових шарів відповідно;  $\xi, \eta$  - безрозмірні просторові координати.

Розв'язання крайової задачі (1)-(10) та подальше введення позначень  $\Delta_1 = \delta_2 / \delta_1, \Delta_2 = \delta_3 / \delta_1, N = Gr_d / Gr$  дозволяють одержати систему диференціальних рівнянь щодо товщини примежових шарів:

$$\frac{1}{105} \frac{d\delta_1}{d\xi} = Gr \cdot \delta_1 \cdot \left[ \frac{1}{8} \Delta_1^3 - \frac{3}{4} \Delta_1 + 1 - N \cdot \left( \frac{1}{8} \Delta_2^3 - \frac{3}{4} \Delta_2 \right) \right] - \frac{1}{\delta_1}; \quad (11)$$

$$\frac{1}{250} \cdot \left( \frac{110}{\Delta_1^3} + \frac{28}{\Delta_1} \right) \frac{d\delta_2}{d\xi} = \frac{3}{2Pr \cdot \delta_2}; \quad (12)$$

$$\left( \frac{8}{35\Delta_2^3} - \frac{7}{12\Delta_2^2} + \frac{2}{5\Delta_2} \right) \frac{d\delta_3}{d\xi} = -\frac{3}{2Sc \cdot \delta_3}, \quad (13)$$

де  $N = Gr_d / Gr$  (за відсутності дифузії  $N = 0$ ; за відсутності перенесення теплоти  $N = \infty$ ; при збіганні напрямів перенесення теплоти та маси  $N > 0$ ; за їх протилежним напрямом перенесення  $N < 0$ ).

Для спрощення задачі розглядається випадок, коли  $\Delta_1 = 1$ . Тоді із рівнянь (11) і (12) можна записати

$$\Delta_2^3 - 6\Delta_2 \cdot \left[ \frac{3}{N} - \frac{2(23Pr + 0,67)}{35Gr \cdot N \cdot \xi} \right] = 0. \quad (14)$$

Використовуючи формулу Кардано, подають розв'язання рівняння (14) у вигляді

$$\Delta_2 = 2\sqrt{2} \cdot \cos(\theta/3), \quad (15)$$

$$\text{де } \cos(3\theta) = \left[ \frac{0,75}{2N} - \frac{0,25}{35Gr \cdot N \cdot \xi} \cdot \left( 23Pr + \frac{2}{3} \right) \right].$$

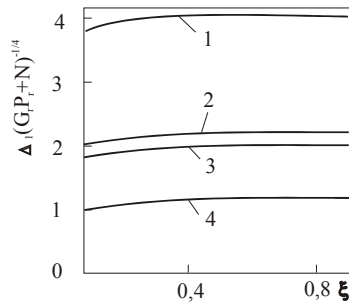
Після інтегрування рівняння (13) з урахуванням співвідношення (15), а також нескладних перетворень, одержують залежність товщини концентраційного примежового шару від чисел, що характеризують фізичні змінні процесу:

гідродинамічним і тепловими шарами є його зміщення щодо довжини утворюючої катода.

Змінювання співвідношення гідродинамічного та концентраційного примежових шарів щодо довжини утворюючої катода наведено на рис. 3.

Формування вищезазначених примежових шарів завершується досить швидко, та надалі їх співвідношення залишається постійною величиною, яка визначається тільки значенням чисел  $Gr, Pr, Sc$  і  $N$ . При цьому встановлено, що коли значення числа  $N$  збільшуються, то відношення гідродинамічного та концентраційного шарів прямує до одиниці, а коли  $N = 2,5$ , то товщина всіх трьох примежових шарів є однако-

вою. Таким чином, організація руху іонів у розплаві, коли швидкість їх переміщення стає рівною або в 2,5 рази перевищує швидкість переміщення розплаву електроліту, тобто  $Gr_d > Gr$ , є необхідною умовою для одержання однакової товщини всіх примежових шарів.



1 -  $Gr = 10, N = 0,1$ ; 2 -  $Gr = 100, N = 0,1$ ;  
3 -  $Gr = 10, N = 1,0$ ; 4 -  $Gr = 100, N = 1,0$ ;

Рис. 3. Зміювання співвідношення концентраційного та гідродинамічного примежових шарів щодо довжини катода за різних значень чисел  $Gr$  і  $N$

Забезпечення такого рівня швидкості переміщення іонів у розплаві сягають підвищенням щільності струму електролізу, значення якої можна обчислити за формулою [5]:

$$i = z \cdot F \cdot \frac{D}{\delta_3} \cdot (C_0 - C), \quad (17)$$

де  $z$  - валентність іонів основного металу;  $F$  - число Фарадея;  $D$  - коефіцієнт дифузії іонів;  $C_0, C$  - концентрація іонів основного металу в розплаві та на поверхні катода відповідно.

У разі, коли  $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3$ , формулу (17) з урахуванням співвідношення (11) можна перетворити на рівняння

$$i = 0,443z \cdot F \cdot \frac{D \cdot (C_0 - C)}{H \cdot [Gr \cdot (3 + 5N) - 1]^{0,5}}. \quad (18)$$

Якщо  $(C_0 - C) > 0$ , то розгляд співвідношення  $H \cdot [Gr \cdot (3 + 5N) - 1]^{0,5}$  дозволяє визначити межі максимального виходу основного металу за струмом, тобто  $Gr \cdot (3 + 5N) - 1 > 0$ .

Звідси

$$Gr > \frac{1}{3 + 5N}. \quad (20)$$

### Висновки

За наявності електричного поля в електрохімічній комірці та значень числа Грасгофа, які визначає співвідношення (20), є сумісна термогравітаційна та концентраційна конвекції. Причому за протилежного напрямку руху розплаву електроліту та дифузії іонів основного металу в електрохімічній комірці, яке створюється дією обох видів конвекції ( $N < 0$ ), щільність струму електролізу зростає, тоді як збіг напрямів руху розплаву електроліту та дифузії іонів основного металу ( $N > 0$ ) супроводжується зниженням її значення.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. — М. : Metallurgy, — 1964. — 376 с.
2. Барабошкин, А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. — М. : Наука, — 1976. — 371 с.
3. Скорчелетти, В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчелетти. — Л. : Химия, — 1963. — 382 с.
4. Джалурия, И. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен / И. Джалурия. — М. : Мир, — 1983. — 400 с.
5. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. — М. : Высшая школа, — 1965. — 512 с.