

УДК 621.357

В.П. Грицай, зав. кафедрою, к.т.н., професор

В.І. Іванов, ст. наук. співробітник

Т.М. Нестеренко, доцент, к.т.н.

В.Р. Румянцев, доцент, к.т.н.

## ДО ПЕРЕНЕСЕННЯ МАСИ ПІД ЧАС ЕЛЕКТРОЛІЗУ РОЗПЛАВЛЕНИХ СОЛЕЙ, ЯКІ МІСТЯТЬ ІОНИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

(Повідомлення 2)

*Запорізька державна інженерна академія*

Сформулирована и решена задача теплопроводности в цилиндре бесконечной длины с перемещающейся границей для процесса осаждения основного металла на катоде при электролизе расплавленных солей. Результаты численных экспериментов по изучению влияния теплового потока на скорость роста толщины слоя металла на катоде свидетельствуют о существенном влиянии направления движения разряжающихся ионов и активного перемешивания расплава электролита.

Ключевые слова: электролиз расплавленных солей, тугоплавкие металлы, ионы, катод, перенос массы, осаждение металла.

Сформульовано та вирішено задачу теплопровідності в циліндрі нескінченної довжини з межею, що переміщується, для процесу осадження цільового металу на катоді під час електролізу розплавлених солей. Результати чисельних експериментів щодо вивчення впливу теплового потоку на швидкість зростання товщини шару металу на катоді свідчать про суттєвий вплив напрямку руху іонів, що розряджаються, й активного перемішування розплаву електроліту.

Ключові слова: електролиз розплавлених солей, тугоплавкі метали, іони, катод, перенесення маси, осадження металу.

The task of heat conductivity has been formulated and it has been decided in the cylinder of endless length with a moving border for the process precipitation of main metal on a cathode at the electrolysis of melted salts. Results of numeral experiments for the study of influence of thermal stream on a rise speed of metal layer thickness on a cathode indicate about essential influence of running direction for discharged ions and active hashing of electrolyte melt.

Key words: electrolysis of melted salts, refractory metals, ions, cathode, mass transfer, deposition of metal.

*Вступ.* Електролиз розплавлених солей з осадженням на катоді цільового металу широко застосовують у виробництві тугоплавких металів, зокрема титану, ванадію, цирконію та ін. [1]. Такий процес зазвичай супроводжується створенням шару кристалів цільового металу на поверхні катоду, що знаходиться над рівнем розплаву з порушенням його плоского фронту, наступним закругленням поверхні такого металу й утворенням його крихкого осаду. Тому важливим є визначення умови зростання плоского шару зазначеного металу.

*Аналіз досягнень.* Механізм процесу осадження металів на катоді під час електролізу розплавлених солей досить добре вивчено [2,3]. У роботі [4] детально викладено аспекти впливу електричного та пов'язаного з ним масового потоків на електролітичне осадження металів із розплавів солей на процес доставляння іонів, що розря-

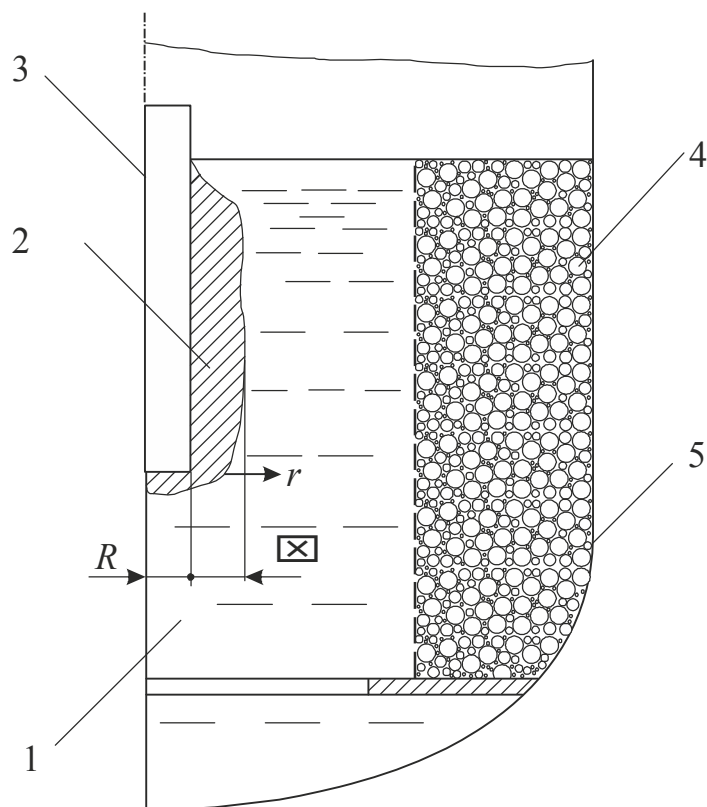
джаються, до катода та наступне відновлення цільового металу на його поверхні. У роботі [5] розглянуто особливості формування гідродинамічного, теплового і концентраційного приграничних шарів за довжиною твірної катода та якісно оцінено вплив теплового потоку на процес електролітичного осадження цільового металу із розплавлених солей.

*Постановка завдання.* Метою роботи є дослідження кількісної оцінки впливу параметрів теплового потоку під час електролізу розплавлених солей на динаміку формування шару цільового металу, що осаджують на катоді.

*Основна частина досліджень.* Під час моделювання процесу осадження цільового металу з межею, що переміщується, якнайповнішого наближення до реального процесу сягають під час постановки задачі про фазовий перехід (задача Стефана) [6].

Математичну модель процесу формування шару цільового металу на катоді розробляли за таких припущень:

- розрахункова зона для катода та металу, що осаджують на ньому, має осьову й теплову симетрії (див. рис. 1);
- розплав вважають однофазовим, тобто твердіння шару металу, що осаджують на катоді, здійснюється за температури фазового переходу;
- значення коефіцієнта тепловіддачі на поверхні катода приймають постійною;
- теплофізичні властивості металу, що осаджують на катоді, та розплаву електроліту не залежать від температури.



1 - реторта, 2 - катод, 3 - анодна маса,  
4 - розплав електроліту, 5 - шар металу, що осаджують

**Рисунок 1** – Схема для розрахунку кінетики металу, що осаджують на катоді

Тоді змінювання розподілу температури для шару цільового металу, якого осаджують на катоді, за часом і координатою можна описувати одномірним нелінійним

рівнянням теплопровідності у циліндрових координатах [7] для зони з межею, що переміщується ( $R < r < R + \xi$ ):

$$\rho_m \cdot c_m \frac{\partial T_m}{\partial \tau} = \frac{\lambda_m}{r} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_m}{\partial \tau} \right) \right], \quad \tau > 0 \quad (1)$$

за початкової

$$\xi(r, \tau)|_{\tau=0} = 0 \quad (2)$$

та граничних умов

$$T_m(0, \tau)|_{r=R} = T_k; \quad (3)$$

$$T_m(\xi, \tau)|_{r=R+\xi(\tau)} = T_{kp}; \quad (4)$$

$$\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=(R+\xi)-0} = \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=(R+\xi)+0} + \rho \cdot L \frac{d\xi}{d\tau}, \quad (5)$$

де  $\rho_m$ ,  $c_m$  – щільність, кг/м<sup>3</sup>, і теплоємність металу, Дж/(м<sup>3</sup>·К), що осаджують на катоді, відповідно;  $\lambda_m$ ,  $\lambda_p$  – коефіцієнт теплопровідності металу, що осаджують, та розплаву електроліту, Вт/(м·К), відповідно;  $T_k$ ,  $T_{kp}$  – температура катода та фазового переходу, К, відповідно;  $T_m$ ,  $T_p$  – температура металу, що осаджують, та розплаву електроліту, К, відповідно;  $r$ ,  $\tau$  – радіальна, м, та часова, с, координати відповідно;  $R$  – радіус катода, м;  $\xi$  – координата фронту металу, що осаджують, м;  $L$  – питома теплота фазового переходу, Дж/кг.

Помноживши обидві частини рівняння (1) на  $dr$  та інтегруючи його за координатою  $r$  у межах від  $R$  до  $R + \xi$  з урахуванням умов (3)-(5), задачу, що розглядають, призводять до рівняння вигляду

$$\begin{aligned} \rho_m \cdot c_m \frac{d}{d\tau} \int_R^{R+\xi} T_m(r, \tau) dr &= \frac{\lambda_m}{r} \cdot T_m(r, \tau) \Big|_R^{R+\xi} + \\ &+ \lambda_m \int_R^{R+\xi} \frac{T_m(\xi, \tau)}{r^2} dr + \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=R+\xi} + \\ &+ \rho_m \cdot L \frac{d\xi}{d\tau} - \lambda_m \frac{\partial T_m(r, \tau)}{\partial r} \Big|_{r=R}. \end{aligned} \quad (5)$$

Якщо припустити, що змінювання температури за радіусом електрохімічної комірки та товщини шару цільового металу, якого осаджують на катоді, підпорядковується лінійній залежності

$$T_p(r, \tau) = T_p + (T_p - T_{kp}) \cdot \frac{r - (R + \xi + \delta)}{\delta}; \quad (6)$$

$$T_m(r, \tau) = T_{kp} + (T_{kp} - T_k) \cdot \frac{r - (R + \xi)}{\delta}, \quad (7)$$

то, здійснюючи підставлення співвідношень (6) і (7) до рівняння (5) та нескладні алгебраїчні перетворення, отримують лінійне рівняння у повних диференціалах щодо змінювання товщини шару цільового металу  $E$ , що осаджують на катоді, під час електролізу  $Fo$ :

$$\frac{E dE}{[D_2 \cdot \ln(1 - D_1 \cdot E) + C_2 \cdot \theta_2 \cdot E]} = \frac{2 dFo}{(\theta_1 - 2K_1) \cdot D_2}, \quad (8)$$

де  $E$  – відносна товщина шару металу, що осаджують на катоді,  $E = \xi/H$ ,  $H$  – глибина занурення катода до розплаву електроліту, м;  $D_1$  – відносна глибина занурення катода до розплаву,  $D_1 = H/R$ ;  $D_2$  – відносна товщина динамічного приграничного шару розплаву,  $D_2 = \delta/H$ ,  $\delta$  – товщина динамічного приграничного шару розплаву, м;  $\theta_1$  – відносна температура катода,  $\theta_1 = \frac{T_{\kappa} - T_{кр}}{T_{кр} - T_{\kappa}}$ ;  $\theta_2$  – відносна температура розплаву;

$\theta_2 = \frac{T_p - T_{кр}}{T_{кр} - T_{\kappa}}$ ;  $C_1$  – відносна теплота фазового переходу та розряду іонів на катоді,

$C_1 = \frac{\rho \cdot L}{c_p \cdot (T_{кр} - T_{\kappa})}$ ;  $c_p$  – теплоємність розплаву електроліту, Дж/(м<sup>3</sup>·К);  $C_2$  – відносний

коефіцієнт теплопровідності системи «розплав електроліту-метал, що осаджують на катоді»;  $Fo$  – критерій Фур'є.

Логарифмічну функцію у рівнянні (8) можна розкласти у степеневий ряд, який сходиться, та обмежитися двома його першими членами. Тоді рівняння (8) можна записати

$$\frac{E dE}{2C_2 \cdot \theta_2 - 2D_1 \cdot D_2 - D_1^2 \cdot D_2 \cdot E} = \frac{dFo}{(\theta_1 - 2K_1) \cdot D_2}. \quad (9)$$

Наступне інтегрування співвідношення (9) призводить до нелінійного алгебраїчного рівняння, що має вигляд

$$\frac{1}{D_2} \cdot \ln \left[ 2(C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2) + D_1^2 \cdot D_2 \cdot E \right] = \frac{Fo}{(\theta_1 - 2K_1) \cdot D_2}. \quad (10)$$

Співвідношення, що записане під знаком логарифма у формулі (10), також можна подати як степеневий ряд, що сходиться, з точністю до його третього члена

$$\ln \left[ 1 - \frac{0,5 D_1^2 \cdot D_2 \cdot E}{C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2} \right] = - \left[ \frac{0,5 D_1^2 \cdot D_2 \cdot E}{C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2} + 0,5 \left( \frac{0,5 D_1^2 \cdot D_2 \cdot E}{C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Рівняння (10) після нескладних алгебраїчних перетворень із урахуванням співвідношення (11) має вигляд

$$E^2 + \frac{4(C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2) \cdot E}{D_1^2 \cdot D_2} + \frac{8(C_2 \cdot \theta_2 - D_1 \cdot D_2)^2 \cdot Fo}{D_1^2 \cdot D_2 \cdot (\theta_1 - 2C_1)} = 0. \quad (12)$$

Величину щільності теплового потоку від розплаву електроліту до поверхні катода можна обчислити за формулою

$$q = \lambda_p \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R+\xi} \quad (13)$$

З іншого боку, величину цього ж потоку можна визначити згідно до співвідношення

$$q = \alpha \cdot (T_{жс} - T_{кр}) \quad (14)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі конвекцією на межі поділу «розплав електроліту-цільовий метал, що осаджують на катоді», Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Далі порівнюють праві частини рівнянь (13) і (14), а також беруть до уваги, що  $\alpha \cdot \delta / \lambda_p = Nu$ . Тоді, підставляючи значення  $T_p$  і  $T_m$  із співвідношень (6) і (7) до одержаного рівняння, а також виконуючи інтегрування його лівої частини за  $dr$  та нескладні алгебраїчні перетворення, одержують співвідношення:

$$D_2 = \frac{1}{Nu} \quad (15)$$

Підставляючи співвідношення (15) до рівняння (12) за  $Z = \frac{C_2 \cdot \theta_2 \cdot Nu - D_1}{D_1^2}$  та враховуючи, що  $E > 0$  та  $Fo > 0$ , мають остаточне вирішення початкової задачі:

$$E = 2Z \cdot \left[ \left( 1 - \frac{2Nu \cdot D_1^2 \cdot Fo}{\theta_1 - 2C_1} \right)^{0,5} - 1 \right] \quad (16)$$

Обчислювальні експерименти з використанням ПЕОМ було виконано для наступних значень відносних параметрів:  $D_1 = 2,0 \dots 10,0$ ;  $\theta_1 = 1,0$ ;  $\theta_2 = 1,0 \dots 1,2$ ;  $C_1 = 1,0 \dots 2,0$ ;  $C_2 = 0,7 \dots 1,0$ ;  $Nu = 3,0 \dots 12,0$ . Результати обчислення (табл. 1) свідчать про практичну незалежність величини  $E$  від параметра  $C_2$ , незначний вплив на нього параметра  $\theta_2$  та збільшення його величини зі зростанням параметра  $Nu$ . Останнє, очевидно, пов'язано з конвективним характером руху розплавленого електроліту в електродхімічній комірці, який здійснюється внаслідок різниці щільності його елементарних об'ємів. Оцінюючи вплив параметра  $D_1$  на величину  $E$ , можна тільки зазначити про його підпорядкований характер.

**Таблиця 1** – Результати чисельного експерименту на ПЕОМ

| Величина параметра $Z$ | Відносна товщина шару металу на катоді для числа Фур'є |       |       |       |       |       |
|------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 0  | 0,20  | 0,40  | 0,60  | 0,80  | 1,00  |
| 0,025                  | 0  | 0,028 | 0,046 | 0,062 | 0,078 | 0,097 |
| 0,036                  | 0  | 0,065 | 0,104 | 0,132 | 0,153 | 0,175 |
| 0,054                  | 0  | 0,114 | 0,192 | 0,251 | 0,303 | 0,357 |
| 0,092                  | 0  | 0,202 | 0,314 | 0,406 | 0,478 | 0,546 |
| 0,110                  | 0  | 0,249 | 0,392 | 0,489 | 0,575 | 0,674 |

Окремого розгляду потребує параметр  $C_1$ . Слід помітити, що вирішення рівняння (13) втрачає фізичного сенсу, якщо не виконується умова  $\theta_1 - 2C_1 < 0$ , тобто процеси транспортування іонів цільового металу із розплаву електроліту до поверхні катода та наступного розрядження на зазначеній поверхні мають місце коли  $2C_1 > \theta_1$ . Отже, величина параметра  $C_1$  визначає умови протікання спрямованого електролітичного осадження кристалів цільового металу на поверхні катода.

Результати вирішення теплової задачі процесу електролізу розплавлених солей дозволили зафіксувати вирішальний вплив параметрів  $C_1$  і  $Nu$  на зростання товщини шару цільового металу  $E$ , що осаджують на поверхні катода. Причому якщо за величиною параметра  $C_1$  визначають наявність спрямованого руху іонів, що розряджаються, то за величиною параметра  $Nu$  – інтенсивність тепловіддачі конвекцією на межі поділу «розплав електроліту-цільовий метал, що осаджують на катоді», підвищенню якої сприяє активне перемішуванням розплаву електроліту.

#### *Висновки*

Запропоновано підхід до вивчення процесу електролітичного осадження тугоплавких металів із розплавлених солей, що дозволяє виконувати кількісну оцінку впливу параметрів теплового потоку в процесі електролізу на динаміку зростання товщини шару цільового металу на катоді та може бути використаним під час досліджень у електрометалургії.

#### **ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Устинов, В. С. Электролитическое получение титана [Текст] / В. С. Устинов, В. А. Дрозденко, Ю. Г. Олесов. – М. : Металлургия, 1976. – 152 с. – Библиогр. : с. 169-175.
2. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей [Текст] / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. – М. : Металлургия, 1964. – 376 с. – Библиография в конце разделов.
3. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю. К. Делимарский. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с. – Библиогр. : с. 238-245.
4. Барабошкин, А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей [Текст] / А. Н. Барабошкин. – М. : Наука, 1976. – 371 с. – Библиография в конце разделов.
5. До перенесення маси під час електролізу розплавлених солей, які містять іони тугоплавких металів (Повідомлення 1) [Текст] / І. С. Лукошніков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко, В. П. Грицай // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2013. – Вип. 1 (29). – С. 42-47.
6. Рубинштейн, Л. И. Задача Стефана [Текст] / Л. И. Рубинштейн. – Рига : Звайгзне, 1957. – 409 с. – Библиогр. : с. 400-408.
7. Про моделювання процесу осадження шару металу на катоді під час електролізу розплавлених солей [Текст] / В. І. Іванов, І. Є. Лукошніков, Т. М. Нестеренко, В. П. Грицай // Научный потенциал мира-2007: тез. докл. междунар. научн.-практ. конф., 15-19 апр. 2007 г. Днепропетровск : Наука і освіта, 2007. – Технические науки. – Т. 6. – С. 3-5.

Стаття надійшла до редакції 26.03.2013 р.

Рецензент, проф. Б.П. Середа