

**МЕТОДИКА МОНИТОРИНГА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ
ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»**

© М. Л. Осипова*,

И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева**, 2013

* ОАО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

** ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого
Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, murib@rambler.ru

Требования, предъявляемые к рыхлым осадкам на предприятиях порошковой металлургии, сводятся в конце концов к необходимости получения в результате всех стадий обработки порошка с заданным гранулометрическим составом и набором разных дополнительных физико-химических характеристик. В частности, рыхлая дендритная структура не должна смениться при электролизе кристаллизацией плотных глобул и сростков, способных, сомкнувшись, образовать твердую корку компактного металла, не поддающегося размолу. Важным показателем производства является выход по току дендритного осадка Вт, считающимся, как правило, близким к 92–95 %. Между тем эта характеристика неоднозначна. Диктуемые регламентом условия предполагают, что заданный ток в К раз превышает предельный $I_{пр}$, где К близко к семи. При такой оценке остается непонятным, каким образом ток, расходуемый на выделение дендритного осадка и составляющий примерно 1/7 часть от задаваемого, может обеспечить выход по току 95 %.

Цели настоящего исследования состоят в получении с помощью разработанного промышленного мониторинга динамической картины развития дендритного медного осадка в электролизере действующего производства; подробном исследовании динамики сопровождающего кристаллизацию меди выделения водорода; в оценке динамики изменения в ходе электролиза эффективной толщины пограничного слоя $\delta_{эф}$ и связанного с этой характеристикой предельной плотностью тока конвективной диффузии $i_{пр.конв}$; и, наконец, в расчете изменения в ходе электролиза выхода по току дендритного медного осадка. Объектом исследования является производство электролитического порошка марки ПМС1 из электролита, содержащего сульфат меди (14 г/л по меди) и серную кислоту в электролизере комбината ОАО «Уралэлектромедь». Система мониторинга включает в себя непрерывную видеозапись катодного процесса на одном из стержней с одновременной регистрацией катодного перенапряжения. Результаты видеосъемки и записи катодного перенапряжения выводятся на ноутбук и могут быть непосредственно наблюдаемы. Скорость увеличения диаметра стержневого электрода с осадком $(d_0 + 2y)$, так же как и скорость удлинения дендритов y , наиболее высокая в начале электролиза, снижается со временем, как это и следует согласно модельным представлениям. Особенное внимание, уделенное наблюдению за динамикой выделения водорода, заставляет разделить период

кристаллизации осадка между стряхиваниями его с катода на несколько периодов, различающихся по интенсивности выделения водорода и механизму конвективного переноса вещества к катоду (рис. 1). Среди стадий особенно выделяется конвекция «взрывом», по-видимому, представляющая собой аномально быстрое явление массопередачи, связанное с регулярными «пробоями» не проводящей ток пленки газообразного водорода вокруг катода в электрическом поле высокой напряженности.

1 23а 3б45

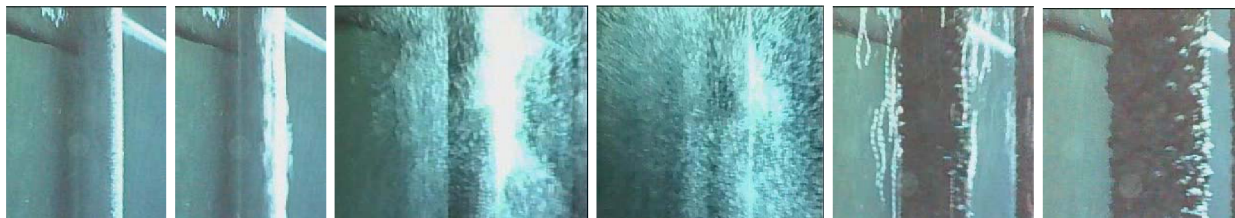
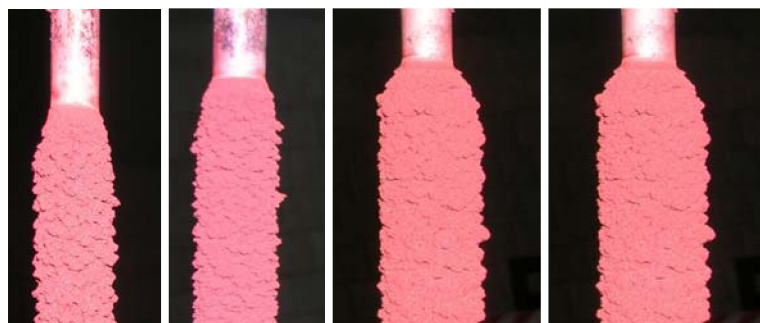


Рис. 1. Разные стадии побочного процесса – выделения водорода: 1 – нет тока; 2 – после периода τ ; 3а, 3б – конвекция «взрывом»; 4 – «цепочки»; 5 – без H_2



а

б

в

г

Рис. 2. Изменение морфологии фронта роста рыхлого осадка во времени по мере его кристаллизации после включения тока. Продолжительность электролиза, мин.: а – 20; б – 40; в – 60; г – 120

Довольно быстро после включения тока на его внешней поверхности появляются регулярные неровности в виде «шишек» и «колодцев». Учет чередования этих макронеровностей показывает, что площадь фронта роста дендритного осадка в их присутствии увеличивается вдвое. Рассматривая электродные процессы на одном из катодных стержней, приходим к следующему количественному описанию (1).

$$\begin{cases} I_{\text{стерж}} = IM + IH \\ i_{\text{пр.эф}}(t) = \frac{zFD\varepsilon}{\delta_{\text{эф}}(t)} \\ \delta_{\text{эф}}(t) = \frac{\sqrt{0,013 D^{0,487}}}{0,93} \sqrt{\frac{d_{\text{эф}}(t)}{v_{H_2}(t)}} \\ v_{H_2}(t) = v_H \frac{iH_{\text{фр}}(t)}{2F} \end{cases} \quad (1)$$

В приведенной системе $iH_{\text{фр}}$ – плотность тока выделения водорода на фронте роста осадка, площадь которого отражает существование

макронеровностей. Решение системы уравнений (1) дает возможность найти распределение во времени между токами выделения водорода на одном стержне и кристаллизацией на нем металла на фронте роста осадка.

Начало электролиза отмечается высоким катодным выходом по току (98,7 %). Такое высокое значение связано с достаточной концентрацией ионов меди у поверхности катода в самом начале переходного времени τ . С окончанием переходного времени выход по току резко падает и в дальнейшем проходит через период больших колебаний, отвечающих периоду взрывоподобной конвекции (около 300 с). Далее значение выхода по току определяется колебанием значения $\delta_{эф}$, попеременно определяемым величиной $d_{пуз}$ и значением v_H . Это попеременно увеличивает эффективную толщину пограничного слоя $\delta_{эф}$ и резко снижает выход по току металла, а затем наоборот. Все же в период до окончания «взрывного» периода выделения водорода выход по току дендритного осадка колеблется от 80 до 98 %.

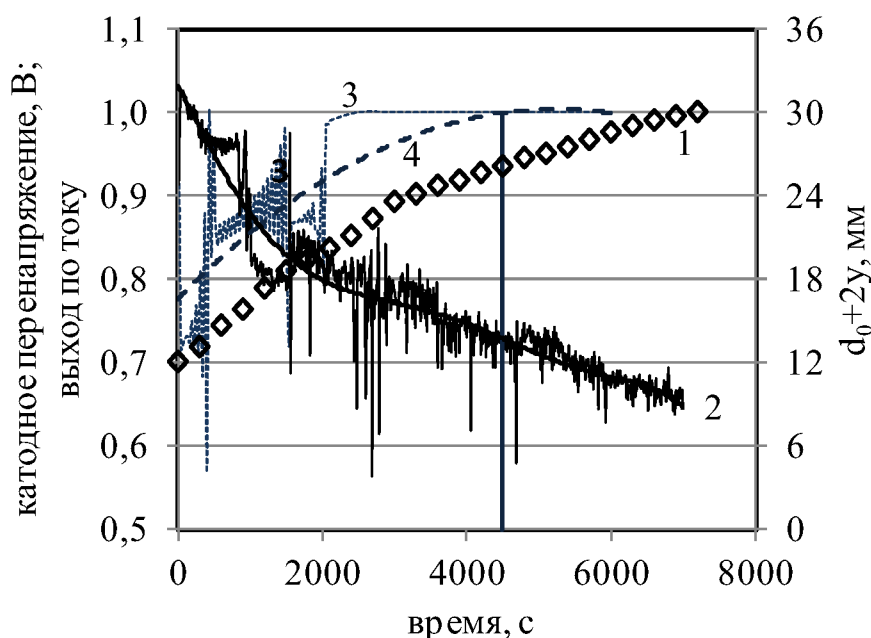


Рис. 3. Изменение во времени диаметра катода с рыхлым осадком (1), катодного перенапряжения (2) и выхода по току дендритного осадка (3) с линией тренда (4) при электрокристаллизации его в заводском электролизере

Вблизи 2000 с электролиза видимое выделение водорода заканчивается, и выход по току металла приближается к 100 %. Однако линия тренда для зависимости $V_t(t)$ асимптотически приближается к единице (или к 100 %) только в районе 4600 с электролиза. Высокое значение выхода по току дендритного осадка меди связано с аномально высокой конвекцией электролита на ранних стадиях электролиза, приближающей выход по току металла к 100 %. Но правильнее говорить об асимптотическом приближении выхода по току к единице или к 100 %. Электрокристаллизация дольше 5000 с в области перенапряжений заметно ниже 0,7 В грозит образованием на поверхности электрода «катодного скрапа» – плотных сростков металла, трудно снимаемых с катода.