

流化床电化学反应器研究进展

张忠林,郝晓刚,于秋硕,韩念琛,刘世斌,孙彦平
(太原理工大学洁净化工研究所,山西 太原 030024)

摘要:流化床电化学反应器是一种三维颗粒电极反应器,以其比表面积大、传质速率高而备受关注。就流化床电化学反应器在导电机理、数学模型、结构放大以及应用领域的研究现状和进展进行了综述,阐明了该类反应器开发、设计和模型化方面存在的问题,并提出了研究方向。

关键词:流化床;电化学反应器;颗粒电极;导电机理;数学模型

中图分类号:TQ035

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)01-0018-05

Research progress in fluidized bed electrochemical reactor

ZHANG Zhong-lin, HAO Xiao-gang, YU Qiu-shuo, HAN Nian-chen, LIU Shi-bin, SUN Yan-ping

(Research Institute of Clean Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The fluidized bed electrochemical reactor (FBER) is a type of three-dimensional (3-D) particles electrode. It has attracted considerable attention due to its very big specific area and substantially high rate of mass transfer. The research status and progress in conductivity mechanism, mathematical model, reactor structure and application of FBER are reviewed in this paper, and the key problems in its scale-up, design and modeling are analyzed, and some research topics in this respect are also recommended.

Key words: fluidized bed; electrochemical reactor; particulate electrode; conductivity mechanism; mathematical model

流化床电化学反应器(FBER)或流化床电极(FBE)是一种三维颗粒电极反应器,由于床层颗粒的剧烈扰动使电解液浓度趋于均匀,颗粒表面的传质膜厚度得到有效降低,因此它能提供巨大的电极活化面积和高的传质速率而受到人们的广泛关注^[1]。这种反应器在能源转换^[2-4]、湿法冶金^[5-8]、环境保护^[9-11]和精细化工产品合成^[12-15]等高新技术领域具有广阔的应用前景。

有关导电机理^[16-19]和数学模拟^[1,3,20-23]等方面的研究使人们在理论上对FBER的导电和反应现象有了一定的认识,但由于流化床中颗粒-流体运动规律的随机性和复杂性,目前对于受流态化的非均相特征和膨胀率变化影响的导电过程机制以及电位波动对反应器性能的影响机制仍不太清楚,因而使FBER的应用受到一定的限制。近年来有研究者从反应器结构改进和运行模式上采取措施来克服FBER存在的缺点,取得了较好的效果^[8-10,24-30]。本文就FBER在导电机理、数学模型、结构放大以及其应用领域的研究情况进行综述,分析FBE反应器开发、设计、模型化方面存在的问题并提出了今后的

研究方向。

1 FBE 反应器结构与类型

图1为典型的FBE结构示意图,一般由阴极室和阳极室组成,两室之间用隔膜分开,颗粒电极既可在阴极室也可在阳极室。以金属电沉积为例,在阴极室装入导电金属颗粒作为工作电极形成流化床,并在其中插入棒或板状馈电极将电流导入,同时在阳极室插入对电极形成电流回路。导电颗粒在向上流动的电解液或废水的作用下呈流化状态,液相金属离子则沉积在颗粒表面,颗粒长大后可自动

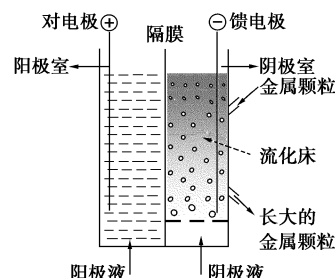


图1 FBE结构示意图

收稿日期:2006-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20006011)和山西省自然科学基金资助项目(20021017)

作者简介:张忠林(1974-),男,博士生,讲师,研究方向为电化学反应工程、流态化;郝晓刚(1967-),男,博士,教授,主要研究方向为流态化、水处理技术、电化学反应工程和计算机仿真,通讯联系人,0351-6018193, xghao@tyut.edu.cn。

移出床层实现反应器的连续操作。通常床层膨胀率为10%~30%。

FBE反应器有以下特点:①高比表面积。与传统的平板电极的比表面积($15\text{ m}^2/\text{m}^3$)相比,其比表面积高达 $3\ 500\text{ m}^2/\text{m}^3$,因此其具有非常高的时空产率和低的投资成本。许多有机合成反应或废水处理过程的反应物浓度很低或反应速率很慢,而FBER特别适用于这些低电流密度下运行的反应系统。②高的传质速率。导电颗粒之间的频繁碰撞导致颗粒表面扩散层变薄。③金属可连续回收。通过不断加入小颗粒并移走长大的颗粒,在FBE中可实现金属的连续回收,而在填充床电极(PBE)中无法达到这一目的。④FBE比PBE具有更加均匀的床层电位和反应速率分布。

FBE反应器按不同标准可分为以下几类:①根据电解液与电流的流动方向可分为平行流和垂直流反应器。平行流反应器的电解液与电流方向平行^[2-3,17-18,22-23],反应器利用率较低,难以工业放大,主要用于实验室研究;垂直流反应器的电解液与电流方向垂直^[1,15-16,20],为获得均匀的电位和电流分布可减小床层厚度,为获得较高的单程转化率可增加床层高度,既能使电解液获得足够的停留时间又能使床层获得均匀的电势分布,是工业化时应重点考虑的反应器。②根据反应介质相态可分为液-固两相和气-液-固三相FBE反应器。大部分电沉积和废水处理系统为液-固两相体系^[5-8],而在燃料电池和某些有机电合成过程中反应介质存在于气相中,属于三相体系^[2,15,20],气体流动增强了床层内的湍动,可提高传质速率。③根据是否存在参比电极可分为二电极和三电极FBE反应器。三电极体系^[1-3]主要用于实验室研究,工业放大过程多采用二电极体系^[9,20,24]。④根据反应器横截面构造可分为矩形^[7,15-16,20]、环形^[1,12-13]和圆形^[2-3,17-18,23]FBE反应器。矩形截面床中采用平板形状馈电极和对电极,板框式结构易于放大为工业装置;环形截面床中采用圆筒(柱)形对电极和隔膜,颗粒电极既可装填于环形空间也可装填在内圆空间,多用于实验室研究;圆形截面床中将多个棒状馈电极、对电极分散插入导电颗粒床层,对电极外套隔膜可防止颗粒电极与对电极接触。⑤根据有无隔膜存在可分为单室^[2-3,17-18]和多室^[1,7,12-16]FBE反应器。多室结构采用多孔聚合物膜、陶瓷膜或离子交换膜将阴、阳极液体分开,避免了两极产物的混合和颗粒电极与对电极的接触。⑥根据流态化方式可分为均匀流态化

电极^[1-3]和喷射流态化电极或喷动床电极(SBE)^[4,8-9]。在某种意义上SBE是固定床电极或填充床电极(PBE)与流化床电极的组合,兼具二者的优点而又消除了其中一些缺点,是当前FBER研究的重点。

2 FBE导电机理

FBER的导电机理即颗粒尺度上的电学与电化学微观模型,它可描述颗粒外表面的电荷传递机理、极性状态、反应行为等^[19]。由于流化床中颗粒之间以及颗粒与馈电极之间的间断接触引起电位的波动,从而影响颗粒表面发生的电化学反应以至影响反应器的整体性能,因此颗粒电极之间的电荷或电流传递机制对床层电位分布有重要影响,是FBE反应器模拟放大的理论基础。但是受流态化非均相特征和床层膨胀率变化影响的电荷传递过程仍不是十分清楚。许多研究者对此进行了研究并提出了不同的电流传递模式,主要机理如下^[16-18]:①碰撞机理。颗粒与馈电极或其他带电颗粒(团)碰撞而充电,再通过与其他颗粒(团)碰撞而均分电荷或通过溶液中的离子在颗粒表面发生电化学反应而传递电荷,也称对流机理。②导电机理。由随机形成的颗粒链将馈电极的电位传递到床层的不同部位,由于颗粒的运动这些链将不断断裂和更新。③双极机理。颗粒团或束在床层运动传递电荷,颗粒团一侧发生阳极反应,另一侧则发生阴极反应。

基于单颗粒电容的计算结果表明,颗粒与馈电极的碰撞频率需高达 $10^5\sim 10^6\text{ s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时才能与所传递的电流匹配,但这样高的碰撞频率是不现实的,因此单颗粒碰撞传递电荷机制又被发展为颗粒团碰撞机制来解释所观察到的床层导电行为。根据床层有效电阻的测定结果提出的导电机理,从微观上看,由于颗粒电极的随机运动,颗粒链会不断断裂再形成,而且随床层膨胀率的增加,颗粒链生成的几率会越来越小。也有研究者综合导电机理与碰撞机理提出了平行有效电阻模式来分析颗粒相的电荷传递^[20],但前两者均为“单极机理”,不能够解释名义上为阴极的FBE床层出现阳极区的现象。流化床是个动态系统,且床层条件是时间的函数,局部过电位具有波动特征,波峰均可能瞬时达到或出现在阳极区和阴极区,研究人员基于以上观察又提出了“双极机理”。在名义上为单极的FBE床层内形成了颗粒团,当与馈电极隔离时部分为双极,当与馈电极接触时与电极极性相同。也有研究者指出,双极颗粒

或颗粒团只有在无隔膜分隔的单室型 FBE 床层才会出现^[1],而此种床型的阴、阳极液相混合不利于整体反应的进行。

上述导电机理能够说明 FBE 反应器中的部分现象,但又都有一定的局限性。孙启文等^[19]指出,必须将电化学反应的特点与流化床的工程特点相结合,才能建立关于 FBER 颗粒尺度的较为完善的导电机理模型。但流化床是一个复杂的动态系统,流化状态、流化方式以及颗粒电极的本征电导率、密度、形状、尺寸、电解液的浓度、电导率和流动模式等对 FBE 的导电机理均会产生影响,而且电位随机波动是 FBER 固有的现象,反应器中颗粒-流体间的动量传递引起颗粒-流体的随机运动和颗粒之间的随机碰撞,从而影响颗粒电位、溶液电位和过电位的随机波动和床层的电位分布,也必然影响反应器的宏观性能。因此应在电流-电压曲线测定以及电极阻抗等确定性技术的基础上,结合颗粒-流体运动规律的研究对电极电位波动信号进行深入分析,获得系统动态行为的准确信息,对颗粒电极表面微观导电机理进行合理描述,从而完善 FBER 的基础理论,这方面工作还有待更为深入的研究。

3 FBE 反应器的数学模拟

FBER 属于非均相电催化反应系统,其数学模型的建立通常涉及动量、质量、热量和电场能的衡算微分方程,同时还必须考虑热力学和反应动力学的关系式。由于非均相电催化反应涉及的因素很多,反应速率与浓度、温度、电势的本征关系呈现强的非线性,要想建立并求解描述非均相 FBE 反应过程的数学模型是十分困难的。

近 30 年来,许多研究者一直致力于 FBE 反应器数学模型的推导来辅助反应器的设计,然而准确且同时能够描述复杂的电动力学以及电位、电流分布随流化状态改变的模型仍是一个挑战^[1]。电位、电流的不均匀分布是三维电极反应器内特有的现象,对反应器的空速、反应选择性、单程转化率、电流效率、电能利用率等宏观性能均有影响。最初的一些一维 FBE 模型主要是用来计算床层中的电位分布^[3,20-23],大多数研究人员将 FBE 中的颗粒电极相与电解液相描述为 2 个互相叠加的均匀连续介质,具有各自的有效比电阻或电导率。通常用欧姆定律来描述反应器中的电位降与电流流动,通过极化方程将反应产生的电流与床层和电解液的电位降相关联,由此建立包含反应器中化学和电化学反应

的数学模型。但是将电解液与颗粒相作为均匀介质会受到一定的限制,当颗粒尺寸增大后必须用非均相模型代替均相模型。另外,模型推导过程中假设的流态化类型也会影响到反应器的设计。Kazdoba 等^[24]分析比较了几个应用 FBE 的电化学反应器,发现流化方式(即均匀流化或喷动流化)对电位分布以及反应速率分布的影响极大,均匀流化将引起不期望的极化分布和双极区的出现。

有效电导率的确定是 FBE 模型建立的基础,获得可靠的颗粒和电解液电导率一直是许多研究人员重点关注的课题。根据“碰撞机理”建立的颗粒电极相电导率模型的预测与实验结果有偏差,之后出现了许多修正模型,如采用聚式流态化代替理想的散式流态化,或用颗粒链“导电机理”来解释所观察到的现象。所有这些模型都是基于颗粒电极相的“单极导电机理”建立的,单个颗粒要么呈阳极,要么呈阴极,电解液相电导率与颗粒相电导率之比依赖于床层固相含量的 1/3 次幂。与此同时,一些研究者认为颗粒相的电荷传导与双极性颗粒团有关。Lee 等^[22]通过实验证明了双极颗粒的存在^[17],并建立了相应的数学模型。但上述实验是在单床平行流 FBE 中进行的,有研究人员指出,在有隔膜的垂直流 FBE 中不存在双极颗粒^[1]。关于电解液相的比电阻和/或电导率的估算也已有几个模型,这些理论将电解液相的有效电导率或电阻与其本征电导率和床层膨胀率相关联。

FBE 宏观反应过程的数学模型应由耦联的反应动力学方程、电荷守恒方程及电荷传递方程、质量平衡方程组成,其中电极反应的动力学表达方式对 FBE 反应器模型至关重要。选择动力学方程的一个主要影响因素是确定整体反应速率的控制步骤,文献^[21]中已有关于 FBE 或 PBE 在扩散控制、极化控制和混合控制下反应的报道。动力学方程应根据电极反应过程的具体情况而定,可以由极化曲线拟合得到,也可以直接由 Butler-Volmer(B-V)方程或其适当的简化形式来描述。Sudoh 等^[23]假定电化学反应为复合控制过程,采用修正的 B-V 方程来描述快电极与慢电极反应体系的过电位分布。Kusakabe 等^[20]基于可逆反应过程的 B-V 方程建立了液-固与气-液-固三相 FBE 中的电位分布模型。Lee 等^[22]则基于双极机理和 2 个双极颗粒团的假设,结合 B-V 方程建立了单室平行流 FBE 反应器模型,来描述床层电位分布。Tamirisa 等^[1]假定交换电流密度与床层膨胀率有关,结合不可逆反应 B-V 方程建

立了二室同心圆环 FBE 反应器中二甲基丙烯基胺(DAA)电聚合的一维数学模型。但上述模型在整个床层膨胀范围内均采用单一的极化方程,而导电机理以及颗粒相导电方程可能随流化状态而变,因此在整个床层和所有反应时段内对每一相均采用单一的导电模式是值得怀疑的。

由此可见,多相 FBE 反应器的理论分析异常复杂,除了电极反应动力学方程通常呈现的非线性外,系统中还存在着多相流动造成的随机性。迄今为止,还没有一个比较完善的、能够反映该系统非线性、随机性本质的数学物理模型。而且,非线性问题没有精确的解析方法,当用数值方法求解时,其迭代过程的收敛性和稳定性也毫无规则可循。最近 Sun 等^[31]将 Adomian 分解法(ADM)引入多孔电极研究领域,对非线性确定论偏微分方程组中初边值问题反应器的普遍化数学模型进行了 ADM 求取逼近解析解的研究。但 ADM 还需不断发展、完善,因此电化学反应器数学模型的建立和求解工作将是一项十分艰巨的任务,也是这项技术工业化迫切需要解决的问题。

4 FBE 反应器的应用

4.1 重金属离子回收与提炼

从稀溶液中进行金属电沉积回收或除去金属离子是 FBER 最广泛和最成功的应用领域,如处理低含量铜、锌、银、铬的废滤液及废水等,用常规电解池难以有效地回收这些金属。Jiricny 等^[4]利用喷动流化床电极回收锌, Hu 等^[5-6]用间歇循环 FBER 系统从稀溶液中回收 Cr^{6+} , Shirvanian 等^[8]从酸性溶液中回收铜,都取得了较好的效果。此外,对于含有多种金属离子的稀溶液, FBER 则能较好地解决回收的金属含杂质较多和二次工序污染严重等问题。

4.2 有机废水处理

在食品加工、化肥生产以及核工业生产过程中产生的含硝酸盐废水,采用 FBE 使铜颗粒催化剂表面随时得到更新并保持其催化活性,因而可使硝酸盐废水得到有效处理。Paidar 等^[9]比较了 3 种流化床电极反应器与传统平板电极反应器对含硝酸盐废水处理的效果。在 FBE 反应器中,作者推导的理论传质极限电流密度比平板电极反应器相应的值高出数十倍甚至数百倍;实验结果也证实了这一点。

高级电化学氧化技术(AEOP)中, Zhou 等^[10,29]采用新型流化床电化学反应器将 AEOP 与活性炭(AC)流态化技术组合在一起,化学需氧量(COD)去

除率可提高到 97.8%。

4.3 有机电合成

有机电合成过程反应速率一般较低, FBE 以其巨大的比表面积能够胜任这一反应过程。Desai 等^[12]利用环形 FBER 在石墨颗粒上电沉积非导电高分子邻苯二甲酸二辛酯(EAA)薄膜,获得较大的膜沉积量,使聚合反应时间缩短。Segelke 等^[13]利用同样结构的 FBER 在石墨颗粒表面进行苯胺(PA)聚合,保证了稳定的反应速率。Jiricny 等^[14]在 FBER 中将 D-葡萄糖酸盐直接氧化生成 D-阿拉伯糖,当电流效率为 0.446 A/cm^2 时,转化率可达 70%。

4.4 燃料电池

FBE 燃料电池可使燃料电池系统多孔气体扩散电极不易放大这一问题得到很好的解决。Matsuno 等^[2]用三相平行流 FBE 作碱性燃料电池的阴极,考察了雷尼银颗粒电极的稳态极化曲线和床层的电位分布,在颗粒电极床层观察到均匀的电势分布。此外, Matsuno 等^[3]还用 FBE 作熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)阳极,考察了此三维电极的极化特征。实验结果表明, FBE 的性能与多孔气体扩散电极相比极具竞争力。

5 结语

流化床三维电极以其巨大的比表面积和较高的传质速率而受到人们的关注,但同时由于流化床层内部颗粒电极的分散和随机运动特性, FBE 还存在如下主要问题:①导电颗粒之间的间断接触产生较大的电阻;②床层内存在的电位分布使颗粒电极的整体活化面积得不到充分利用;③电位波动影响颗粒电极表面的电化学反应以至反应器的宏观性能。因此尽管 FBER 具有前述诸多优点并已有一些较好的商业化应用实例,但目前无论在理论还是应用方面的研究都还不够完善。

综上所述,国内外学者在 FBE 导电机理、数学模拟及反应器结构改进等基础理论研究方面已进行了大量工作并达成了一些共识,今后需在以下几个方面进行深入研究和开发:①在 FBE 反应器结构和运行模式上采取有效措施加强床层内颗粒电极的接触,以提高颗粒相的电导率,减少床层内双极现象的发生和电极电位的不均匀分布,如采用喷动流化床、移动床和脉冲流化床等特殊流化技术来克服均匀流化中存在的缺陷;②对 FBE 床层内的颗粒电位、溶液电位及过电位等波动信号进行深入分析,以掌握颗粒电极之间的微观、瞬态导电机理并获得系统

动态行为的准确信息,为颗粒电极表面反应过程以及 FBE 反应器的整体反应性能分析提供准确的参数;③结合颗粒电极反应的动力学和流态化的非均相特征,并从多尺度范围考察颗粒电极的运动模式,建立能够反应新型 FBE 本质特征的数学模型并进行合理简化,以指导反应器的设计和放大。

随着研究的不断深入以及具有新型结构和运行模式的反应器的开发应用,FBER 在低浓度有机废水处理、稀溶液中重金属离子回收、有机与无机电合成、燃料电池及金属电沉积等领域将会发挥巨大优势。

参考文献

- [1] Tamirisa P A, Teng F S, Liddell K C, *et al.* Fluidized bed electropolymerization of thin films: Modeling and experimentation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(6): 117 - 122.
- [2] Matsuno Y, Suzawa K, Tsutsumi A, *et al.* Characteristics of three-phase fluidized-bed electrodes for an alkaline fuel cell cathode[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1996, 21(3): 195 - 199.
- [3] Matsuno Y, Tsutsumi A, Yoshida K. Electrode performance of fixed and fluidized bed electrodes for a molten carbonate fuel cell anode[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1996, 21(8): 663 - 671.
- [4] Jiricny V, Siu S, Roy A, *et al.* Regeneration of zinc particles for zinc-air fuel cells in a spouted-bed electrode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(6): 647 - 656.
- [5] Hu X, Bautista R G. Mass transfer model of chromium reduction in a fluidized bed electrochemical reactor[J]. *Separation Science and Technology*, 1997, 32(10): 1769 - 1785.
- [6] Hu X, Bautista R G. Fluidized bed electrowinning of chromium from very dilute solutions[J]. *Separation Science and Technology*, 1988, 23(12/13): 1989 - 2003.
- [7] 许文林, 王雅琼, 孙彦平. 流化床电化学反应器回收铜电解液中的银[J]. *化工冶金*, 1995, 16(1): 77 - 80.
- [8] Shirvanian P A, Calo J M. Copper recovery in a spouted vessel electrolytic reactor(SBER)[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35(1): 101 - 111.
- [9] Paidar M, Bouzek K, Bergmann H. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 85(2/3): 99 - 109.
- [10] Zhou M, Wu Z, Ma X, *et al.* A novel fluidized electrochemical reactor for organic pollutant abatement[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1/2/3): 81 - 88.
- [11] 黄伟海, 张小平. 三维流化床电极处理电镀废水[J]. *电镀与精饰*, 2004, 26(5): 39 - 42.
- [12] Desai V M, Mahalingam R, Subramanian R V. Parametric study of EAA polymer thin film deposition on carbon substrates in fluidized electrode bed reactor[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(12): 3123 - 3131.
- [13] Segelke S, Mahalingam R, Subramanian R V. Rate studies on polyaniline films preparation in static cells and in fluidized bed electrode reactors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 40(1/2): 297 - 312.
- [14] Jiricny V, Stanek V. Production of *D*-arabinose in a pilot plant fluidized bed electrochemical reactor[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(9): 930 - 935.
- [15] Oloman C, Watkinson A P. The electro-reduction of oxygen to hydrogen peroxide on fluidized cathodes[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1975, 53: 268 - 273.
- [16] Huh T, Evans J W. Electrical and electrochemical behavior of fluidized bed electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134(2): 308 - 321.
- [17] Lee J K, Shemilt L W, Chun H S. Studies of bipolarity in fluidized bed electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19: 877 - 881.
- [18] Gabrielli C, Huet F, Sahar A. Dynamic analysis of charge transport in fluidized bed electrodes: Impedance techniques for electro-inactive beds[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, 22(9): 801 - 809.
- [19] 孙启文, 朱英, 朱炳辰. 流化床电化学反应器研究[J]. *化工学报*, 1991, 42(5): 519 - 540.
- [20] Kusakabe K, Morooka S, Kato Y. Charge transfer rate in liquid-solid and gas-liquid-solid fluidized bed electrodes[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1981, 14(3): 208 - 214.
- [21] 杨波, 袁权. 流化床电极的极化性能和过电位分布[J]. *化工学报*, 1987, 38(4): 416 - 424.
- [22] Lee J K, Chun H S, Shemilt L W. Overpotential distribution for nominally monopolar fluidized bed electrodes[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1995, 28(1): 25 - 30.
- [23] Sudoh M, Yugami J, Shiotsuka T. Effects of fluidization states on polarization characteristics of flow-through particulate electrode[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984, 17(2): 152 - 157.
- [24] Kazdobin K, Shvab N, Tsapakh S. Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2000, 79(3): 203 - 209.
- [25] Jiricny V, Roy A, Evans J W. Electrodeposition of zinc from sodium zincate/hydroxide electrolytes in a spouted bed electrode[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2000, 31(4): 755 - 766.
- [26] Jiricny V, Roy A, Evans J W. Copper electrowinning using spouted-bed electrodes[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2002, 33(5): 669 - 683.
- [27] Federman G A, Hradil G. The spouted bed electrode plater[J]. *Metal Finishing*, 2005, 103(2): 40 - 42.
- [28] Shirvanian P A, Calo J M, Hradil G. Numerical simulation of fluid-particle hydrodynamics in a rectangular spouted vessel[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2006, 32(6): 739 - 753.
- [29] Zhou M H, Lei L C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with *p*-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21): 4489 - 4496.
- [30] Bouzek K, Chmelikova R, Paidar M, *et al.* Study of mass transfer in a vertically moving particle bed electrode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33(2): 205 - 215.
- [31] Sun Y P, Scott K. An analysis of the influence of mass transfer on porous electrode performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 102(1): 83 - 91. ■