

М.В. МАРТИРОСЯН

**МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СЛОЕВ
НА НЕРАСТВОРИМОМ АНОДЕ ИЗ СВИНЦА**

Моделирован процесс формирования фазовых слоев на нерастворимом аноде из свинца при поляризации в сернокислом электролите. Показано, что при образовании фазовых слоев на аноде особую роль играет подслой из оксида свинца (PbO), в котором электрический ток протекает за счет миграции заряженных кислородных вакансий. Получены отношения, позволяющие оценить кинетические характеристики протекающих электродных реакций.

Ключевые слова: нерастворимый анод, фазовый слой, электролиз, кислородная вакансия, кинетика реакции.

В производственных условиях при электроизвлечении металлов из сульфатнокислых растворов в качестве нерастворимого анода широко используют свинец и сплавы на его основе [1,2]. В зависимости от химического состава материала электрода, его потенциала, кислотности и температуры электролита, а также других факторов на аноде формируются различные фазовые слои как на разделе фаз, так и на поверхности раздела этого слоя (оксидной пленки) с металлом. Образующиеся фазовые слои защищают свинцовый анод от разрушения, тем самым предотвращая электролит от загрязнения свинцом. Для выяснения механизма образования фазовых слоев на нерастворимом аноде в процессе поляризации необходимо учесть последовательность формирования фазовых слоев, которые могут образоваться как электрохимическим, так и химическим путем. Важное значение имеет также оценка кинетических параметров электроизвлечения, измерение которых практически достаточно сложно и трудоемко. Моделирование процесса формирования фазовых слоев на свинцовом аноде при его поляризации в сернокислом растворе производится с учетом особенностей механизма их образования.

Рассмотрим поведение свинцового анода в условиях поляризации в растворе серной кислоты, допуская, что анод уже покрыт тонким слоем оксида свинца (PbO). В области низкой поляризации на аноде происходит ионизация свинца до двухвалентного состояния, и по механизму <растворение-осаждение> формируются кристаллы труднорастворимого фазового слоя из сульфата свинца:

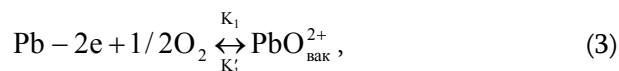
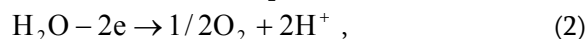


отличающегося значительной пористостью.

С течением времени фазовый слой из PbSO₄ превращается в полупроницаемую перегородку (мембрану), через которую с разной скоростью диффундируются ионы Pb²⁺ и SO₄²⁻. Селективная диффузия этих ионов приводит к некоторому смещению зоны осаждения сульфата свинца от анода, и создается определенная прослойка у поверхности раздела электрода с PbSO₄,

где накапливаются Pb^{2+} ионы.

С увеличением толщины сульфатный слой становится уже непроницаемым для ионов SO_4^{2-} , и дальнейший рост слоя происходит по следующему механизму. В результате электрохимического окисления воды под слоем $PbSO_4$ образуются атомы кислорода, которые, взаимодействуя с ионами Pb^{2+} , могут формировать заряженные кислородные вакансии ($PbO^{2+}_{\text{вак}}$) в кристаллической решетке подслоя из PbO по реакциям



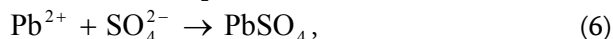
где K_1 и K'_1 - постоянные прямой и обратной реакций (3).

Эти вакансии под действием электрического поля перемещаются через слой PbO и доходят до поверхности раздела $PbO/PbSO_4$, вызывая новые взаимодействия:



где K_2 и K_3 - постоянные реакций (4) и (5) соответственно.

В результате реакции (5) утолщается анодный слой из сульфата свинца, затрудняя последующую диффузию анионов SO_4^{2-} . Катионы Pb^{2+} на межфазной поверхности $PbSO_4$ /электролит вступают в реакцию с анионами SO_4^{2-} по реакции



увеличивая толщину сульфата свинца со стороны электролита.

Другая часть катионов Pb^{2+} растворяется в электролит.

Таким образом, в процессе образования анодного слоя из сульфата свинца ($PbSO_4$) существенную роль оказывает промежуточный слой из оксида свинца (PbO), на межфазной границе которого с $PbSO_4$ протекают массопереносные процессы и химические взаимодействия, приводящие к росту этого слоя.

В механизме образования и роста самого промежуточного слоя, несомненно, активное участие принимают ионы кислорода, образующиеся в результате диссоциации воды. Ионы кислорода, имея меньший радиус (1,36Е), чем анионы SO_4^{2-} , диффундируют через межзеренное пространство $PbSO_4$, передвигаясь от него в сторону металлического свинца, и, тем самым, способствуют передвижению кислородных вакансий.

Учитывая стадию ионизация-разряд на межфазной границе Pb/PbO , плотность тока в подслое PbO можно выразить следующим кинетическим уравнением, отображающим баланс вещества:

$$i = 2F[K_1(C^*_{\text{нас}} - C^*) - K'_1 C^*], \quad (7)$$

где C^* - концентрация кислородных вакансий; $C^*_{\text{нас}}$ - их насыщенное значение; F - число Фарадея.

Используя уравнение диффузии, можно найти изменение концентрации кислородных вакансий в подслое PbO шириной ℓ , которое выразится дифференциальным уравнением

$$\ell \cdot \frac{dC^*}{dt} = \frac{i}{2F} - (K_2 + K_3 C_0) C^*, \quad (8)$$

где C_0 – плотность ионов SO_4^{2-} на межфазной границе PbO/PbSO₄.

Гетерогенная реакция (5) на межфазной границе PbO/PbSO₄ оказывает определенное сопротивление переменному току, протекающему через электрохимическую систему. Поэтому можно говорить о фарадеевском импедансе (комплексном сопротивлении) реакции (5), который имеет следующий вид:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\partial i}{\partial E} + \frac{\partial i}{\partial C^*} \frac{\Delta C^*}{\Delta E} = \frac{\partial i}{\partial E} + \frac{\partial i}{\partial C^*} \frac{1}{Z_F} \frac{\Delta C^*}{\Delta i}, \quad (9)$$

где Z_F – фарадеевский импеданс; E – потенциал анода.

Величина $\partial i / \partial E$ имеет обратную размерность сопротивления и соответствует обратной величине сопротивления электродной реакции или переносу заряда. Ее значение можно найти, дифференцируя выражение (7) по E :

$$R_F^{-1} = \frac{\partial i}{\partial E} = 2F [K_1 b_1 (C_{\text{нас}}^* - C^*) + K_1' b_1' C^*], \quad (10)$$

где b_1 и b_1' – константы, входящие в уравнение Тафеля.

Из выражения (7) можно также найти $\partial i / \partial C^*$:

$$\frac{\partial i}{\partial C^*} = -2F(K_1 + K_1'). \quad (11)$$

Для определения значения фарадеевского импеданса необходимо вычислить $\Delta C^* / \Delta i$. Поэтому рассмотрим поведение анода при $K_2 \ll K_3 C_0$, что соответствует началу электролиза.

Изменение C^* по времени удобно представить в виде комплексного числа:

$$C^* = C_0^* e^{j\omega t}, \quad (12)$$

где C_0^* – амплитуда; ω – угловая частота переменного тока; t – время.

Дифференцируя C^* по времени и учитывая вышеприведенное условие, дифференциальное уравнение (8) упростится:

$$j\omega \ell \cdot \Delta C^* = \frac{\Delta i}{2F} - K_3 (C_0 \cdot \Delta C^* + C^* \cdot \Delta C_0). \quad (13)$$

С другой стороны, поток диффузии ионов SO_4^{2-} к межфазной поверхности PbO/PbSO₄ определяется уравнением

$$K_3 C^* C_0 = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_0, \quad (14)$$

где D – коэффициент диффузии анионов SO_4^{2-} .

Последнее уравнение можно переписать в виде

$$D \left(\frac{\partial(\Delta C)}{\partial x} \right)_{x=0} = K_3 \cdot \Delta C^* C_0 + K_3 C^* \cdot \Delta C_0. \quad (15)$$

Используя второй закон Фика, с учетом граничных условий $x=0$, $C=C_0$ и $x=L$, $C=C_L$ левую часть уравнения (15) можно преобразовать в следующий вид:

$$D \left(\frac{\partial(\Delta C)}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{D}{L} \frac{\sqrt{j\omega\tau_d}}{\text{th}\sqrt{j\omega\tau_d}} = -\frac{K'}{\Phi} \cdot \Delta C_0, \quad (16)$$

где $K' = D/L$ (L - длина PbSO_4 фазового слоя); $\tau_d = L^2/D$; Φ - преобразовательная функция, равная $\Phi = \text{th}\sqrt{j\omega\tau_d} / \sqrt{j\omega\tau_d}$.

Подставляя (16) в уравнение (15), получим

$$K_3 \cdot \Delta C^* C_0 + K_3 C^* \cdot \Delta C_0 = -\frac{K'}{\Phi} \cdot \Delta C_0. \quad (17)$$

Из совместного решения уравнений (14) и (17) находим

$$\frac{\Delta i}{\Delta C^*} = 2FK_3 C_0 \left(\frac{K'/\Phi}{K_3 C^* + K'/\Phi} + j\omega\tau_1 \right), \quad (18)$$

где $\tau_1 = \ell/K_3 C_0$.

Подставляя (10), (11) и (18) в (9), получим окончательный вид фарадеевского импеданса:

$$Z_F = R_F + \left(\frac{1}{R_1 + \Phi R'} + j\omega C_1 \right)^{-1}, \quad (19)$$

где $R_1 = R_F \frac{K_1 + K'_1}{K_3 C_0}$, $R' = R_1 \frac{K_3 C^*}{K'}$, $C_1 = \frac{\ell}{K_3 C_0 R_1}$.

Как видно из (19), протекание гетерогенной реакции (5) на межфазной поверхности PbO/PbSO_4 вызывает сдвиг фаз между током и напряжением, т.е. импеданс гетерогенной реакции представляет сумму активного и реактивного сопротивлений.

Если сравнить полученное уравнение (19) с выражением для импеданса параллельно соединенных сопротивления R_p и емкости C_p :

$$Z_F = R_F + \left(\frac{1}{R_p} + j\omega C_p \right)^{-1}, \quad (20)$$

то увидим, что

$$R_p = R_1 + R^* = R_1 + \Phi R' = R_F \frac{K_1 + K'_1}{K_3 C_0} + \frac{\text{th} \sqrt{j\omega \tau_d}}{\sqrt{j\omega \tau_d}} \frac{R_1 K_3 C^*}{K'}, \quad (21)$$

а $C_p = C_1$.

Из (21) видно, что сопротивление R_p зависит от частоты переменного тока и, возможно, имеет диффузионный характер. Оно характеризует кинетику процессов, протекающих в фазовом слое сульфата свинца, и по его величине можно оценить коэффициент диффузии ионов SO_4^{2-} в этом слое.

Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), отвечающая процессам, протекающим в рассматриваемой электрохимической системе, приведена на рисунке (а), где емкость двойного слоя C_d параллельно соединена с фарадеевским импедансом Z_F , представляющим собой сопротивление переносу заряженных частиц и включающим параллельно соединенные R_p и C_p составляющие, которые последовательно соединены с сопротивлением электролита R_e .

Из ЭЭС (рис.а) видно, что цепь R_p - C_p отражает механизм и кинетику электродной реакции (5), в процессе которой ионы SO_4^{2-} диффундируют через пористый слой PbSO_4 и со временем увеличивают его. Эта диффузия характеризуется сопротивлением R_p , которое значительно превосходит R_F .

Сущность сопротивления верхней цепи схемы заключается в следующем: первый компонент R_F является сопротивлением переноса заряженных частиц, т.е. кислородных вакансий в подслое PbO , а второй компонент R_p является сопротивлением переноса заряда SO_4^{2-} в фазовом слое PbSO_4 . Последний компонент содержит параметры (α и K), характеризующие коэффициент диффузии D ионов SO_4^{2-} , а также толщину анодного фазового слоя L .

Рассмотрим поведение свинцового анода в случае продолжительного электролиза, т.е. $K_2 \gg K_3 C_0$.

Из выражения (8) с учетом условия электролиза имеем

$$j\omega \ell \cdot \Delta C^* = \frac{\Delta i}{2F} - K_2 \cdot \Delta C^*. \quad (22)$$

Подставляя (10), (11) и (22) в (9), получим следующее выражение для фарадеевского импеданса:

$$Z_F = R_F \left[1 + \frac{K_1 + K'_1}{K_2 (1 + j\omega \tau_2)} \right], \quad (23)$$

где $\tau_2 = \ell / K_2$.

ЭЭС, отвечающая уравнению (23), состоит из параллельного соединения сопротивления R_2 и емкости C_2 (рис.,б), которые определяются соответственно в виде

$$R_2 = R_F \frac{K_1 + K'_1}{K_2}, \quad C_2 = \frac{\ell}{K_2 R_2} \quad (24)$$

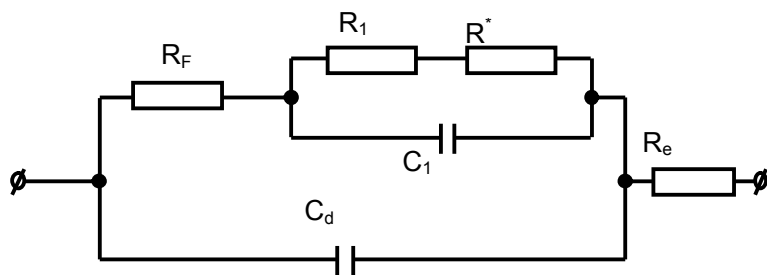
и не зависят от частоты переменного тока, а также от концентрации ионов SO_4^{2-} .

При длительном электролизе сопротивление фазового слоя PbSO_4 становится очень большим по сравнению с сопротивлением в начале электролиза, т.е. анодный слой становится трудно проницаемым для ионов SO_4^{2-} . В этих условиях анод находится в блокированном состоянии, и через него ток практически не проходит.

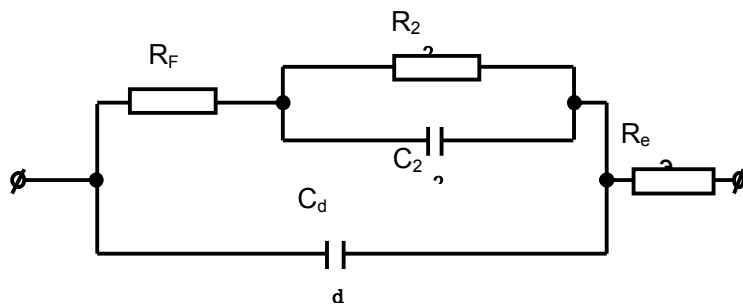
Параметры τ_1 и τ_2 по определению имеют размерность времени и, согласно (19) и (24), равны соответственно

$$\tau_1 = R_1 C_1 ; \quad \tau_2 = R_2 C_2 \quad (25)$$

и поэтому характеризуют цепь R-C в ЭЭС. По этим параметрам можно оценить время передачи электрических зарядов протекающих электродных реакций в различных стадиях электролиза.



а)



б)

Рис. Эквивалентная электрическая схема, моделирующая поведение свинцового анода в сернокислом растворе в начале электролиза (а) и в конце (б)

Таким образом, процесс формирования фазовых слоев на нерастворимом свинцовом аноде можно успешно описать с помощью модели свинцового анода, покрытого оксидом свинца, в котором переносчиками электрического заряда являются заряженные кислородные вакансии ($\text{PbO}_{\text{вак}}^{2+}$). Поведение такого анода хорошо иллюстрируется с помощью эквивалентной электрической схемы, в которой различные цепи из активных и реактивных сопротивлений отражают кинетические характеристики отдельных стадий электролиза. Полученные отношения (19), (21), (24) и (25) позволяют оценить кинетические характеристики протекающих электродных реакций с помощью экспериментально измеряемых и расчетных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Lupic, Pilone D.** New Lead Alloy Anodes and Organic Depolarizer Utilization in Zinc Electrowinning // Hydrometallurgy. -1997. -N44. -P. 347-358.
2. **Cole E.R., O'Keefe T.J.** Insoluble Anodes for Electrowinning Zinc and Other Metals / Bureau of Mines Report R.I. 8531. US Dept. of the Interior.1998.-16p.

ГИУА . Материал поступил в редакцию 10.11.2006.

Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

ՉԼՈՒԾՎՈՂ ԿԱՊԱՐԵ ԱՆՈԴԻ ՎՐԱ ՖԱԶԱՑԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

Սողեղավորված է բևեռացման տակ չլուծվող կապարե անոդի վրա ֆազային շերտերի ձևավորման գործընթացը ծծմբաթթվային լուծույթում: Ցույց է տրված, որ անոդի վրա ֆազային շերտի առաջացման ժամանակ կարևոր դեր է խաղում կապարի օքսիդի (PbO) ենթաշերտը, որի մեջ էլեկտրական լիցքերի տեղաշարժը պայմանավորված է լիցքավորված թթվածնային վականսիաներով: Ստացված հավասարումները հնարավորություն են տալիս գնահատել էլեկտրոդային ռեակցիաների կինետիկան:

Առանցքային բառեր. չլուծվող անոդ, ֆազային շերտ, էլեկտրոլիզ, թթվածնային վականսիա, ռեակցիայի կինետիկա:

M.V. MARTIROSYAN

MATHEMATICAL ANALYSIS OF PHASE LAYERS FORMATION ON THE LEAD UNSOLUBLE ANODE

The processes of phase layer formation on the insoluble lead anode during polarization in sulphuric acid solution is modeled. It is shown that the sublayer (PbO) of lead oxide has an important role in the process of phase layer formation on the anode. The current flows at the expense of charged oxygen vacancy migration. The obtained relation permits to estimate the kinetic characteristics of electrode reactions.

Keywords: insoluble anode, phase layer, electrolysis, oxygen vacancy, kinetic of reaction.