

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

**В.К. Варенцов, А.Н. Кошев,
И.Ф. Сухов, В.В. Кузина**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В СИСТЕМАХ С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ**

Пенза 2014

УДК 66.087: 519.87 (075.8)
ББК 24.5:22.18
В18

Рецензенты: доктор химических наук, профессор Ю.П. Перелыгин (зав. кафедрой «Химия» Пензенского государственного университета);
доктор технических наук, профессор В.И. Логанина (зав. кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства)

Варенцов В.К.

В18 Теоретические основы и моделирование электрохимических процессов в системах с проточными трехмерными электродами: моногр. / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев, И.Ф. Сухов, В.В. Кузина. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 128 с.

ISBN 978-5-9282-1152-3

Представлены результаты исследований авторов, содержащие новые подходы к решению задачи математического моделирования нестационарных электрохимических систем с проточными трехмерными электродами, экспериментальные исследования динамики электроосаждения металлов на изоэлектропроводные проточные трехмерные электроды из углеродных волокнистых материалов из растворов, соответствующих по составу промышленным, результаты теоретических и экспериментальных исследований анодных зон на катодно поляризованных углеродных волокнистых электродах.

Монография подготовлена на кафедре «Информационно-вычислительные системы» и предназначена для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлениям 09.03.02, 09.04.02 «Информационные системы и технологии», 08.03.01, 08.04.01 «Строительство», 20.03.01, 20.04.01 «Техносферная безопасность», 18.03.01, 18.04.01 «Химические технологии» и аспирантов всех направлений, в образовательных программах которых предусмотрено изучение принципов математического моделирования, математических методов решения задач электрохимии, изучение теоретических основ электрохимических процессов, а также научных работников и специалистов, сталкивающихся с необходимостью применения математических методов моделирования при решении задач физико-химического анализа.

ISBN 978-5-9282-1152-3

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014
© Варенцов В.К., Кошев А.Н., Сухов И.Ф., Кузина В.В., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования, направленные на создание теоретических основ электрохимических технологических процессов с проточными трехмерными электродами, начатые в 70-х годах прошлого столетия, актуальны и успешно развиваются. Это обусловлено использованием проточных трехмерных систем (ПТС) для решения широкого круга различных практических задач. К ним следует отнести интенсификацию различных окислительно-восстановительных процессов: добычу благородных и цветных металлов из минерального и техногенного сырья, обезвреживание токсичных соединений промышленных растворов; создание на основе ПТС композиционных и наноконпозиционных материалов для различных целей (катализаторы, ионисторы, химические источники энергии и др.). В силу большого количества факторов, влияющих на эффективность работы электродов с развитой реакционной поверхностью, оценить возможности электролиза и оптимизировать условия работы реакторов при решении различных задач возможно только при использовании методов математического моделирования, в совокупности с экспериментальными данными.

В связи с этим разработка новых технологических процессов с проточными трехмерными электродами (ПТЭ) предполагает создание теоретической и экспериментальной базы, включающей результаты исследований методами физико-математического моделирования и экспериментов как на модельных, так и на реальных системах; выявление закономерностей и особенностей протекания электрохимических процессов в таких системах.

Настоящая книга посвящена исследованию и моделированию электрохимических процессов, происходящих в порах проточных трехмерных электродов, которые используются как для осаждения металлов из растворов с низкой концентрацией реагентов, так и для интенсификации окислительно-восстановительных электрохимических процессов, не сопровождающихся осаждением металлов.

Рассмотрены наиболее общие вопросы математического моделирования окислительно-восстановительных процессов в электрохимических системах с проточными трехмерными электродами. Приведена математическая модель процесса электролиза в проточном трехмерном электроде, работающем в условиях предельного диффузионного тока для различных случаев ориентации линий тока и протока электролита. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований возможности возникновения анодных зон на катодно-поляризованном электроде: исследован ряд закономерностей работы ПТЭ, связанных с образованием анодных зон. Показана возможность реализации математической модели процесса электроосаждения металла в нестационарных условиях. Работоспособность математических моделей подтверждена результатами большого ко-

личества численных и экспериментальных исследований динамики электроосаждения одного (меди) и двух (золота и серебра) металлов на электроды из углеродных волокнистых материалов с постоянной исходной электропроводностью, в зависимости от условий электролиза и свойств углеродных волокнистых материалов. Важным вопросом при изучении электрохимических процессов, протекающих в проточных трехмерных электродах, является изучение распределения по толщине электрода потенциала, поляризации и локальных плотностей тока парциальных реакций. Такого рода сведения могут быть получены только методами физико-математического моделирования изучаемого процесса. На примере совместного осаждения золота и серебра изучено распределение потенциала, поляризации, локальных плотностей тока и массы выделившихся металлов по толщине электрода в зависимости от условий электролиза и свойств системы электрод – раствор.

При написании монографии использовались материалы работ, выполненных под руководством профессора В.К. Варенцова и профессора А.Н Кошева и опубликованных совместно с соавторами в научных изданиях в разные годы.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- B_T – выход осажденного металла по току
 C_i – концентрация i -го электроактивного компонента (моль/см³)
 C_0, C_L – концентрация осаждаемого металла соответственно на входе и выходе из реактора (моль/см³)
 D – коэффициент диффузии (см²/с)
 d – отношение массы металла к массе УВМ
 E – потенциал электрического поля (В)
 E_T, E_F – потенциал на тыльной и фронтальной сторонах электрода
 ∇E – градиент потенциала электрического поля
 F – число Фарадея
 J – габаритная плотность тока (А/см²)
 j_{0k} – ток обмена k -й электрохимической реакции
 j_S – локальная суммарная плотность тока
 j_{S_k} – плотность поляризующего тока по k -му компоненту
 $j_P(x)$ – предельный диффузионный ток
 H – высота электрода (см)
 K_m – коэффициент массопереноса
 L – толщина электрода (см)
 m – масса осаждаемого металла (г)
 m_V – объемная скорость протока (см³/с)
 N_i – поток заряженных частиц i -го сорта (вида, типа)
 $\nabla \bullet N_i$ – дивергенция потока N_i
 \mathbf{n} – направление нормали к границе реакционной области
 $P(x)$ – потенциал в твердой фазе
 R – степень извлечения металла
 r – радиус моноволокна (см)
 R_V – объем буферной емкости (см³)
 r – направление потока раствора
 S_m – удельная реакционная поверхность УВМ, отнесенная к массе (см²/г)
 S_V – удельная реакционная поверхность УВМ, отнесенная к объему (см²/см³)
 T – общее время электролиза (с)
 v – линейная скорость протока (см/с)
 u_i – подвижность i -го электроактивного компонента
 x/L – относительная толщина электрода
 x, y, z – координаты произвольной точки электродного пространства

z_i – заряд i -го электроактивного компонента
 α – коэффициент переноса
 α_k – коэффициент переноса k -й электрохимической реакции
 ε – пористость электрода
 $\eta(x)$ – поляризация электрода
 $\varphi(x)$ – потенциал в жидкой фазе
 φ_k – равновесный потенциал k -й электрохимической реакции
 κ – удельная проводимость среды (См/см)
 κ_G – удельная электропроводность жидкой фазы – электролита (См/см)
 κ_T – удельная электропроводность твердой фазы – УВМ (См/см)
 $\rho = \rho_G + \rho_T$ – удельное сопротивление среды
 ρ_G – удельное сопротивление жидкой фазы
 ρ_T – удельное сопротивление твердой фазы
 σ_d – среднеквадратическое отклонение d (отношения массы осажденного металла к массе УВМ)

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КЭС – короткозамкнутая электрохимическая система
ПТС – проточные трехмерные системы
ПТЭ – проточный трехмерный электрод
УВМ – углеродные волокнистые материалы
УВЭ – углеродные волокнистые электроды

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известны различные конструкции промышленных и опытно-промышленных реакторов с проточными трехмерными электродами. Одними из перспективных и нашедших промышленное использование являются электроды из углеродных волокнистых материалов (УВМ). Известен опыт их использования в различных процессах, в частности для извлечения металлов из разбавленных растворов, лабильзации комплексов платиновых металлов, создания замкнутых локальных процессов в гальванотехнике, переработки минерального и вторичного сырья, а также решения проблем экологии, ресурсо- и энергосбережения. В то же время следует отметить, что возможности интенсификации указанных электрохимических процессов на проточных трехмерных электродах (ПТЭ) из УВМ использованы далеко не полностью.

В силу большого количества факторов, влияющих на эффективность работы электролизеров с ПТЭ, определить оптимальные условия их эксплуатации возможно только при использовании математического моделирования, оптимизации и оптимального управления электрохимическими процессами, происходящими в проточных трехмерных электродах, в сочетании с экспериментальными методами. Одними из первых работ в области физико-математического моделирования процессов в проточных трехмерных электродах следует считать работы В. Даниель-Бека и А. Фрумкина, которые, используя подход, предложенный Я. Зельдовичем для описания процессов в структурно-сложных системах, аппроксимировали проточный трехмерный электрод псевдо-гомогенной моделью, характеризуемой набором эффективных параметров. В дальнейшем, в работах О. Ксенжека, И.Г. Гуревича, В.С. Баготского, Ю.А. Чизмаджиева, R. Sioda, G. Kreysa, F. Coeuret, J. Newman, R. Pollar, J. Trainham, Р.Ю. Бека, В.К. Варенцова, А.Н. Кошева, А.И. Масляя, Н.П. Поддубного, T. Doherty, M.M. Soleh, A. Kuhn, J. Ogen и других авторов [1–42, 46, 79, 82–93, 96, 97, 113, 117–134] теоретически обоснована и экспериментально показана возможность эффективного использования ПТЭ для окислительно-восстановительных процессов, в том числе при малых концентрациях компонентов в растворе.

Для создания достаточно полной теории окислительно-восстановительных процессов, как основы для разработки современных и перспективных технологий использования электрохимических реакторов с ПТЭ, и для решения задач управления такими реакторами необходимы научные разработки, учитывающие реальное состояние электрохимической системы с ПТЭ с учетом ее нестационарности, многокомпонентности электролита и конструктивных особенностей электродной системы. Решение перечис-

ленных проблем является важным для дальнейшего развития представлений о процессах, происходящих в электролизерах с ПТЭ, как одного из перспективных направлений создания энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Развивая теоретические положения выше перечисленных и других ученых, авторы монографии разработали общие подходы к физико-математическому моделированию электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах, учитывающие трехмерное распределение процессов в пространстве, их нестационарность во времени, изменение основных характеристик ПТЭ и электрохимического процесса в течение электролиза, с учетом основных и побочных электрохимических реакций при электроосаждении из многокомпонентных систем. Получены системы дифференциальных уравнений в общем виде, описывающие процессы, происходящие в порах ПТЭ и задающие связь между потенциалом электрического поля (E) в произвольной точке (x) псевдогомогенной среды, с парциальными плотностями тока (j_k) и концентрациями (C_k) электроактивных компонентов. В математической модели учтено, что электропроводность твердой фазы в каждом элементарном объеме ПТЭ может изменяться во времени в силу зарастания электрода металлом, а электропроводность жидкой фазы ПТЭ изменяется во времени за счет газонаполнения системы при выведении водорода.

Решение моделирующих уравнений при заданных начальных и граничных условиях позволяет рассчитывать электрохимические процессы в порах трехмерных проточных электродов.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют предположить, что одной из важнейших характеристик эффективности функционирования электролизеров с ПТЭ является распределение электропроводности углеграфитового волокнистого материала электрода по пространственной координате, а наиболее существенной функцией, позволяющей управлять процессом, является зависимость плотности габаритного тока, проходящего через электрод, от времени процесса.

С позиций теоретических исследований методами математического моделирования, проблему интенсификации процесса электролиза на ПТЭ необходимо решать в трех направлениях: 1) разработать необходимые теоретические положения и математические модели электрохимических процессов в пористой среде с учетом нестационарности условий протекания и свойств электрода; распределения процесса по объему ПТЭ; многокомпонентности электролита и наличия параллельных реакций; 2) разработать методы и алгоритмы определения оптимального распределения электропроводности твердой фазы и плотности тока, проходящего через систему, от времени; 3) разработать технологию получения углеграфитового волокнистого материала катода с заданными электропроводными свойствами.

С позиций экспериментальных исследований необходимо изучение закономерностей электрохимических процессов на модельных и реальных системах в зависимости от исходных свойств системы электрод – раствор, условий электролиза, взаимного расположения векторов тока и скорости потока раствора, использования нестационарных режимов ведения процесса электролиза. При этом необходимо учитывать не только изменение исходных свойств системы электрод – раствор за счет осаждения металла или сплава металлов и выделения газообразного водорода, но и изменения свойств электродного материала. Необходимо также изучение эффекта возникновения анодных зон на катодно поляризованном ПТЭ при осаждении металлов, выявленного нами на углеродных волокнистых электродах.

Образование анодных зон на определенных участках ПТЭ при его катодной поляризации может классифицироваться, как отрицательное явление, например, при извлечении металлов или металлизации пористого материала, что требует изучения и исключения факторов, способствующих возникновению анодных зон.

В целом, математическое моделирование и теоретические исследования процессов в ПТЭ призваны способствовать развитию электрохимических технологий, использующих проточные трехмерные электроды, и определять оптимальные условия эксплуатации ПТЭ.

1. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

1.1. Вывод основных уравнений

Приведем основополагающие уравнения, на основе которых затем строятся и исследуются математические модели электроосаждения в различных электрохимических системах. При этом будем считать, что поток заряженных частиц i -го сорта N_i ($i = 1, \dots, n$) в объеме электролита определяется миграционной и конвективной составляющими, что реализуется в большинстве электрохимических систем:

$$N_i = z_i u_i F C_i \nabla E + C_i v; \quad (1.1)$$

где z_i , C_i , u_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в псевдогомогенной среде; ∇E – градиент потенциала электрического поля; v – вектор скорости конвективного переноса раствора; F – число Фарадея.

Ток в объеме электрод – электролит выражается формулой

$$j = F \sum z_i N_i. \quad (1.2)$$

Условие материального баланса в отсутствие гомогенной электрохимической реакции:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \bullet N_i, \quad (1.3)$$

где $\nabla \bullet N_i$ – дивергенция потока N_i .

Если система стационарна, то

$$\nabla \bullet N_i = 0. \quad (1.4)$$

Из уравнений (1.1) и (1.2) следует:

$$j = F^2 \sum i^n z_i^2 u_i C_i \nabla E + F v \sum i^n z_i C_i \quad (1.5)$$

или

$$j = \kappa \nabla E + F v \sum i^n z_i C_i, \quad (1.6)$$

где $\kappa = F^2 \sum i^n z_i^2 u_i C_i$ – проводимость псевдогомогенной среды, которую можно считать постоянной, если изменения концентраций электроактив-

ных компонентов не оказывают на ее величину существенного влияния (например, в присутствии фонового электролита).

Умножая каждый член равенства (1.4) на $z_i F$ и суммируя по i , совместно с формулой (1.2), получим:

$$\nabla \cdot j = 0 \quad (1.7)$$

или

$$\nabla \cdot \left[\kappa \nabla E + Fv \sum i^n z_i C_i \right] = 0. \quad (1.8)$$

Дальнейшее преобразование уравнения (1.8) зависит от того, реализуется ли в данной системе условие электронейтральности

$$\sum z_i C_i = 0. \quad (1.9)$$

Принято считать, что в растворах электролитов это условие выполняется во всем объеме, за исключением двойного электрического слоя вблизи электродов и других границ раздела фаз [96, с. 261]. Однако при электроосаждении металлов в псевдогомогенных системах, например, в проточных трехмерных электродах, с точки зрения макрокинетики можно предположить наличие скачка потенциала на границе твердый электрод – электролит в каждом элементарном объеме электродного пространства. Нарушение электронейтральности в некоторой точке пространства в обобщенном понимании свидетельствует о наличии в этой точке положительного или отрицательного источника заряженных частиц.

Рассмотрим случай, когда электрохимическая система представляет собой псевдогомогенную среду, например, объемно-пористый электрод, заполненный электролитом в виде однородной среды с усредненными эффективными характеристиками. Естественно предположить в такой модельной среде наличие скачка потенциала на границе твердый электрод – электролит в каждом элементарном объеме электродного пространства, где возможны электродные реакции, что влечет за собой невыполнение условия (1.9). Проведем преобразование уравнения (1.3) с учетом этого факта. Имеем:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (z_i u_i F C_i \nabla E + C_i v), \quad (1.10)$$

или

$$F z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (z_i^2 F^2 u_i C_i \nabla E + F z_i C_i v). \quad (1.11)$$

Составим сумму уравнений (1.11) при $i = 1, \dots, n$:

$$\sum Fz_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E - FV \sum z_i C_i] \quad (1.12)$$

или

$$F \frac{\partial \sum z_i C_i}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] - F \nabla \cdot [v \sum z_i C_i]. \quad (1.13)$$

Если удалить из сумм в правой и левой частях уравнения (1.13) слагаемые $z_i C_i$, соответствующие компонентам электролита, не участвующим в электрохимических реакциях, то получим соотношение с суммированием электроактивных компонентов, участвующих в реакциях, по индексам k :

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] - F \nabla \cdot [v \sum z_k C_k]. \quad (1.14)$$

Рассмотрим второй член суммы в правой части уравнения (1.14) в предположении, что вектор скорости конвективного переноса раствора v остается постоянным при движении электролита сквозь пористый электрод:

$$\begin{aligned} & \sum \left(\frac{\partial C_k}{\partial x_k} v_x + \frac{\partial C_k}{\partial y} v_y + \frac{\partial C_k}{\partial z} v_z \right) = \\ & \sum |v| \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \cos \alpha + \frac{\partial C_k}{\partial y} \cos \beta + \frac{\partial C_k}{\partial z} \cos \gamma \right) = \sum |v| \frac{\partial C_k}{\partial r}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

где r – направление потока раствора; $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ – направляющие косинусы потока.

Аналогично [46] нетрудно получить следующее соотношение:

$$\frac{\partial C_k}{\partial r} = - \frac{S_V}{|v| z_k F} j_{S_k}, \quad (1.16)$$

где S_V – удельная реакционная поверхность; j_{S_k} – плотность поляризующего тока по k -му компоненту.

Подстановка формул (1.15) и (1.16) в уравнение (1.14) приводит к выражению

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] + S_V \sum j_{S_k}.$$

Электропроводные свойства рассматриваемой псевдогомогенной среды в каждом ее элементарном объеме естественно моделировать двумя последовательно соединенными проводниками [48], характеризующими твердую и жидкую фазы системы, для которой удельное сопротивление будет равно $\rho = \rho_T + \rho_G$, где ρ_T – удельное сопротивление твердой фазы; ρ_G – удельное сопротивление жидкой фазы.

Учитывая, что $\rho_T = \frac{1}{\kappa_T}$, $\rho_G = \frac{1}{\kappa_G}$ и $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_T + \rho_G}$, получим уравнение, содержащее удельные электропроводности – κ_T и κ_G :

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\frac{\kappa_T \kappa_G \nabla E}{\kappa_T + \kappa_G} \right] + S_V \sum j_{S_k} . \quad (1.17)$$

Система уравнений (1.16), (1.17) дополняется известным кинетическим уравнением, связывающим величины j_{S_k} и E :

$$j_{S_k}(x) = j_{0k} \frac{e^{\alpha_k z_k F(E - \phi_k) / RT} - e^{(\alpha_k - 1) z_k F(E - \phi_k) / RT}}{1 + j_{0k} e^{\alpha_k z_k F(E - \phi_k) / RT} / z_k F K_m C_k} , \quad (1.18)$$

где j_{0k} , α_k , ϕ_k – соответственно плотность тока обмена, коэффициент переноса и равновесный потенциал k -й электрохимической реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура процесса; k_m – коэффициент массопереноса.

Система уравнений (1.16), (1.17) дает возможность рассчитывать распределение потенциала, плотности тока и концентрации электроактивного вещества в объеме пористого электрода. При этом система уравнений должна быть дополнена естественными граничными условиями:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{n}}(t) \Big|_{\sigma_K} = J(t) \rho_T; \quad \frac{\partial E}{\partial \mathbf{n}}(t) \Big|_{\sigma_A} = -J(t) \rho_G; \quad \frac{\partial E}{\partial \mathbf{n}}(t) \Big|_{\sigma_I} = 0; \quad C(t) \Big|_{\sigma_C} = C_0, \quad (1.19)$$

где $J(t)$ – габаритная плотность тока, подаваемого на электрод; \mathbf{n} – направление нормали к границе реакционной области $\sigma = \sigma_K + \sigma_A + \sigma_I + \sigma_P$. Слагаемые в последней сумме обозначают внешние поверхности электрода, которые в общем случае представляют собой токоподвод, токоотвод, изолятор и поверхность электрода, через которую организован поток электролита.

Схемы возможных вариантов ориентации ПТЭ в пространстве для случаев взаимно параллельных и взаимно перпендикулярных линий тока и протока электролита представлены на рис. 1.1, а и 1.1, б соответственно.

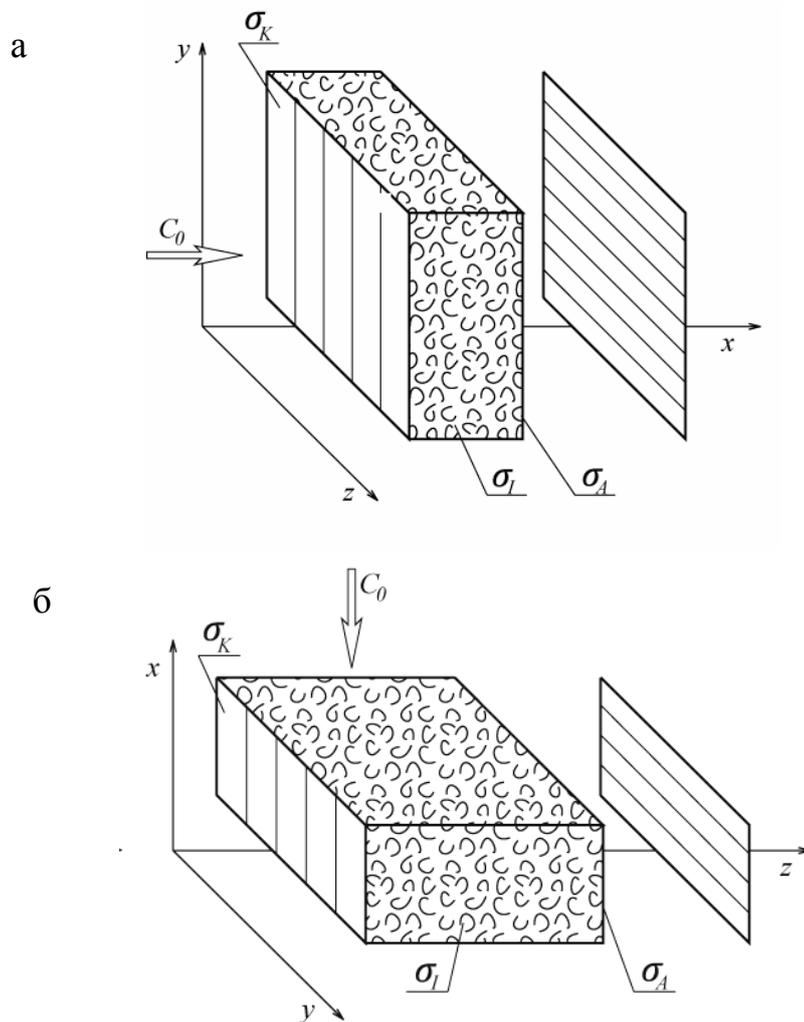


Рис. 1.1. Схема проточного трехмерного электрода:
 а – при взаимно параллельных линиях тока и протока электролита;
 б – взаимно перпендикулярных

В случае, когда в растворе электролита присутствует один электроактивный компонент, и направление потока электролита совпадает с направлением линий тока, система (1.16) – (1.19) преобразуется к виду:

$$zF \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial(1/\rho) \frac{\partial E}{\partial x}}{\partial x} + S_V j_S; \quad (1.20)$$

$$|V| zF \frac{\partial C}{\partial x} = - S_V j_S; \quad (1.21)$$

$$j_s(x) = j_0 \frac{e^{\alpha z F(E-\varphi)/RT} - e^{(\alpha-1)z F(E-\varphi)/RT}}{1 + j_0 e^{\alpha z F(E-\varphi)/RT} / z F K_m C}, \quad (1.22)$$

$$C(0, \tau) = C_0, \quad C(x, 0) = C_0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial x}(0, t) = \rho_T J(t), \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L, t) = \rho_G J(t), \quad E(x, 0) = \varphi. \quad (1.23)$$

Заметим, что в уравнении (1.20) удельное сопротивление псевдогомогенной среды ρ в общем случае не является постоянным по всей толщине электрода и может существенно меняться в процессе электролиза из-за включения в проводимость углеродистого материала катода металлического осадка. Как учесть такие изменения в математической модели, нами показано в работах [63, 64 и др.]. Само уравнение при этом можно записать в развернутом виде:

$$zF \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\rho_T \rho_G}{(\partial \rho_T / \partial x)(\rho_T + \rho_G)} + \frac{\rho_T \rho_G}{\rho_T + \rho_G} S_V j_s. \quad (1.24)$$

В случае, когда процесс электролиза металла на проточный трехмерный электрод можно считать стационарным, получим:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = - \frac{dE}{dx} \frac{\rho_T \rho_G}{(d\rho_T / dx)(\rho_T + \rho_G)} + \frac{\rho_T \rho_G}{\rho_T + \rho_G} S_V j_s; \quad (1.25)$$

или, переходя к от сопротивлений к электропроводностям твердой и жидкой фаз:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = - \frac{\kappa_G \frac{d\kappa_T}{dx}}{\kappa_T(x)(\kappa_T(x) + \kappa_G)} \frac{dE}{dx} + S_V \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_G} \right) j(x). \quad (1.26)$$

1.2. Анализ математической модели в одномерном стационарном случае

Уравнение, совпадающее с уравнением (1.26), можно получить, повторяя вывод моделирующих уравнений, проведенный В.С. Даниель-Беком [48]. Считая, однако, $\kappa_T = \kappa_T(x)$ и $\kappa_G = \kappa_G(x)$, используя второе правило Кирхгофа в произвольной точке x пористой среды, получим уравнения:

$$j_T(x) + j_G(x) = 0; \quad (1.27)$$

$$\frac{j_T(x)}{\kappa_T} - \frac{j_G(x)}{\kappa_G} = \frac{dE}{dx}(x); \quad (1.28)$$

$$\frac{dj_T}{dx}(x) = S_V j_S(x); \quad (1.29)$$

$$-\frac{dj_G}{dx}(x) = S_V j_S(x). \quad (1.30)$$

Заметим при этом, что в работе [49] В.С. Даниель-Бек вместо соотношения (1.27) приводит соотношение: $j_T(x) + j_G(x) = J$, что с точки зрения выполнения закона Кирхгофа остается непонятным.

Здесь J – габаритная плотность тока.

Положим:

$$\rho_T(x) = \frac{1}{\kappa_T(x)}, \quad \rho_G(x) = \frac{1}{\kappa_G(x)}.$$

Тогда (1.28) запишется в виде:

$$j_T(x)\rho_T(x) - j_G(x)\rho_G(x) = \frac{dE}{dx}(x), \quad (1.31)$$

и дифференцирование этого выражения приведет к следующему (символ «'» обозначает производную функции):

$$\begin{aligned} \frac{d^2E}{dx^2}(x) &= (j_T(x)\rho_T(x) - j_G(x)\rho_G(x))' = \\ &= j_T'(x)\rho_T(x) + j_T(x)\rho_T'(x) - j_G'(x)\rho_G(x) - j_G(x)\rho_G'(x). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{d^2E}{dx^2}(x) = S_V (\rho_T(x) + \rho_G(x)) j_S(x) + j_T(x)\rho_T'(x) - j_G(x)\rho_G'(x). \quad (1.32)$$

Предположим, что $\rho_G(x) = \text{const}$ и, следовательно, $\rho_G'(x) = 0$. Решая систему (1.31), (1.32) относительно величин $j_T(x)$ и $j_G(x)$ и подставляя решения в последнее уравнение, а также переходя от сопротивлений к электропроводностям, окончательно получаем:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = -\frac{\kappa'(x)\kappa_G}{\kappa_T(x)(\kappa_T(x) + \kappa_G)} \frac{dE}{dx} + S_V \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_G} \right) j(x). \quad (1.33)$$

В работе [89] получено несколько другое уравнение, моделирующее распределение потенциала в объеме пористого электрода при переменной электропроводности твердой фазы. Авторы данной монографии выражают сомнение в справедливости полученных в этой работе уравнений.

Действительно, в [88] получено уравнение:

$$E'' = A(x)E' + S_V \left(\frac{\kappa_G + \kappa_T(x)}{\kappa_G \kappa_T(x)} \right) j(E(x)) - |J| \frac{\kappa'_T}{(\kappa_G + \kappa_T(x))\kappa_T}. \quad (1.34)$$

Рассмотрим это выражение в точке минимума x^* . Так как $E'(x^*) = 0$, после деления обеих частей на величину $|J|$ – габаритную плотность тока, не равную нулю, получим:

$$\frac{E''}{|J|} = S \left(\frac{\kappa_G + \kappa_T(x^*)}{\kappa_G \kappa_T(x^*)} \right) \frac{j(E(x^*))}{|J|} - \frac{\kappa'_T}{(\kappa_G + \kappa_T(x^*))\kappa_T}.$$

Выбирая зависимость $\kappa_T = \kappa_T(x)$ как возрастающую (когда $\kappa'_T(x) > 0$), и так как

$$\frac{j(E(x^*))}{|J|} \rightarrow 0 \text{ при } |J| \rightarrow \infty,$$

нетрудно видеть, что при достаточно больших значениях $|J|$ вторая производная $E''(x^*)$ примет отрицательное значение, что невозможно в точке минимума.

Исходные соотношения для вывода уравнения (1.34) приведены в [84]:

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa_T \frac{dP}{dx} \right) = S_V j_S(E); \quad (1.35)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa_G \frac{d\phi}{dx} \right) = -S_V j_S(E); \quad (1.36)$$

$$\frac{dP}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{J}{\kappa_T(0)}; \quad (1.37)$$

$$\frac{dP}{dx} \Big|_{x=L} = \frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=0} = 0; \quad (1.38)$$

$$\frac{d\phi}{dx} \Big|_{x=L} = -\frac{J}{\kappa_G(0)}. \quad (1.39)$$

Здесь $E(x) = P(x) - \phi(x)$, где $P(x)$ и $\phi(x)$ – соответственно потенциалы в твердой и жидкой фазах. Интегрируя уравнения (1.35) – (1.39), авторы получили уравнение, приведенное в [97]:

$$\frac{dE}{dx} - \frac{J}{\kappa_T(x)} = \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_G(x)} \right) S_V \int_0^x j_S dx. \quad (1.40)$$

В точке x^* получим соотношение:

$$-J = \left(1 + \frac{\kappa_T(x^*)}{\kappa_G(x^*)}\right) S_V \int_0^{x^*} j_S dx.$$

Так как профиль электропроводности электрода $\kappa_T = \kappa_T(x)$ может быть задан произвольно, выполнение последнего соотношения проблематично, что ставит под сомнение справедливость уравнения (1.40).

Исследуем корректность системы (1.35) – (1.39). Складывая уравнения (1.35) и (1.36), получим

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa_T \frac{dP}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(\kappa_G \frac{d\phi}{dx} \right) = 0.$$

Откуда следует, что

$$\kappa_T(x) \frac{dP}{dx} + \kappa_G(x) \frac{d\phi}{dx} = \text{const.}$$

Это уравнение должно выполняться как при переменных $\kappa_T = \kappa_T(x)$ и $\kappa_G = \kappa_G(x)$, так и при постоянных значениях электропроводностей $\kappa_T = \text{const}1$, $\kappa_G = \text{const}2$. С учетом (1.37) – (1.38), имеем:

$$\kappa_T(x) \frac{dP}{dx} + \kappa_G(x) \frac{d\phi}{dx} = J, \quad (1.41)$$

а с учетом (1.38), (1.39):

$$\kappa_T \frac{dP}{dx} + \kappa_G \frac{d\phi}{dx} = -J.$$

Более того, одним из решений уравнения (1.41) при условиях $\frac{dP}{dx}|_{x=0} = \frac{J}{\kappa_T}$ и $\frac{d\phi}{dx}|_{x=0} = 0$ будет система функций: $P(x) = \frac{J}{\kappa_T} x$ и $\phi = 0$. Однако в этом случае не выполняются условия (1.38), (1.39), следовательно, исходная система (1.35)–(1.39) противоречива.

1.3. Математическая модель процесса электроосаждения металла с учетом нестационарного состояния электрода

При электроосаждении металлов из растворов происходит постепенное заполнение порового пространства проточного трехмерного электрода (ПТЭ), в частности за счет осаждения металла на волокнах углеродного

волокнутого электрода, и, как следствие, изменение его электропроводности. Так как металл по толщине электрода осаждается неравномерно, то электропроводность твердой фазы κ_T естественно рассматривать как функцию от координаты точки электрода x .

На эффективность работы ПТЭ могут оказывать влияние процессы газовой выделения. Выделяющиеся пузырьки газа при накоплении могут блокировать часть твердой фазы системы и тем самым снижать эффективность работы ПТЭ. Кроме того, в процессе электролиза возможно неравномерное, по толщине электрода, выделение газа, что ведет к изменению электропроводности жидкой фазы.

Функции плотности тока $j(x)$ и потенциала $E(x)$ в каждой точке x ПТЭ, когда удельная электропроводность твердой фазы κ_T есть функция $\kappa_T(x)$, связывает дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} + \frac{dE}{dx} \cdot \frac{d\kappa_T}{dx} \cdot \frac{\kappa_G}{\kappa_T(\kappa_T + \kappa_G)} = S_V \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) j(x); \quad (1.42)$$

здесь κ_T – удельная электропроводность жидкой фазы; S_V – удельная поверхность электрода.

Функция $j(x)$ в общем случае может быть представлена как функция потенциала электрода и концентрации электроактивного компонента $C(x)$:

$$j(x) = j_0 \frac{e^{\alpha z F E(x) / RT} - e^{(\alpha-1) z F E(x) / RT}}{1 + j_0 e^{\alpha z F E(x) / RT} / z F K_m C(x)}. \quad (1.43)$$

Кроме того, плотность тока $j(x)$ и концентрация электроактивного компонента $C(x)$ связаны уравнением

$$\frac{dC}{dx} = - \frac{S_V}{v z F} j(x). \quad (1.44)$$

В уравнениях (1.43), (1.44) j_0 – плотность тока обмена; K_m – коэффициент массопереноса; v – линейная скорость протока электролита.

Вес металла m , осажденного в точке электрода x в момент времени τ :

$$m(x, \tau) = m_V dx \int_0^\tau \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} d\tau, \quad (1.45)$$

где m_V – объемная скорость протока раствора.

При наличии в растворе нескольких металлов электропроводность электрода в точке x в момент времени τ с учетом зарастания j -м металлом, $j = 1, \dots, K$, можно вычислить по формуле [67]:

$$\kappa_T(x, \tau) = \frac{\kappa(1-\varepsilon)^{2/3} + \frac{S \cdot \varepsilon}{zF} \cdot \sum_{j=1}^K \frac{\kappa_{m,j}}{q_j} \cdot \int_0^{\tau} j_j(x, \tau)}{(1-\varepsilon)^{2/3} + \frac{S \cdot \varepsilon}{zF} \cdot \sum_{j=1}^K \frac{1}{q_j} \cdot \int_0^{\tau} j_j(x, \tau)}, \quad (1.46)$$

где $\kappa_{m,j}$ – электропроводность металлической пластинки j -го металла; q_j – удельный вес j -го металла; κ – электропроводность материала электрода; ε – пористость электрода; S – удельная поверхность электрода.

Величину эффективной удельной электропроводности электролита $\bar{\kappa}_G$, содержащего газы, можно оценивать по формуле [68]:

$$\bar{\kappa}_G = \kappa_G (1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2), \quad (1.47)$$

где κ_G – удельная электропроводность электролита без газовых пузырьков; Γ – коэффициент газонаполнения, равный отношению объема, занимаемого газовой фазой, к общему объему.

Мощность источника выделения газа в точке с координатой (x, y, z) в момент времени τ :

$$Q(x, y, z, \tau) = \frac{j_{\Gamma}(x, y, z, \tau) \cdot \mathcal{E}_{\Gamma}}{26,6}, \quad (1.48)$$

здесь \mathcal{E}_{Γ} – грамм-эквивалент выделяющегося газа.

Концентрация газа в электролите в точке с координатой (x, y, z) в момент времени τ :

$$C(x, y, z, \tau) = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} Q\tau - f\left(x + \frac{v_x}{\varepsilon}\tau, y + \frac{v_y}{\varepsilon}\tau, z + \frac{v_z}{\varepsilon}\tau\right) \quad (1.49)$$

где v_x, v_y, v_z – скорости протока электролита по осям. Так как $v_x \gg v_y$ и $v_x \gg v_z$, то можно считать $v_y = v_z = 0$.

Алгоритм реализации математической модели

Временной интервал $[0, T]$, в течение которого работает ПТЭ, точками τ_i разбивается на интервалы $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$.

Рассчитывается шаг по оси x :

$$\Delta x = \frac{L}{N-1},$$

где $(N-1)$ – количество шагов.

1. По формулам (1.42–1.44) рассчитываются показатели процесса с использованием полученной на i -м временном шаге функции электропроводности жидкой фазы системы.

2. С учетом величины тока, идущего на выделение газа, по формуле (1.48) определяется мощность источника выделения газа $Q(x_i, \tau_i)$.

3. По формуле (1.49) вычисляется концентрация газа в электролите. В качестве значений функции f берутся значения $C(x_i, \tau_i)$. Интегрирование на интервале $[0, T]$ ведется с шагом $\Delta\tau$ таким, чтобы выполнялось условие $\frac{\Delta\tau}{\Delta x} < \frac{\varepsilon}{|v_x|}$, что обеспечивает устойчивость счета.

4. Полученное весовое распределение газа пересчитывается по формуле

$$V_{\Gamma}(x, \tau) = 22,4 \cdot \frac{C(x, \tau)}{m_{\Gamma}}, \quad (1.50)$$

что дает распределение объема газа по толщине электрода.

5. Определяется коэффициент газонаполнения

$$\Gamma(x, \tau) = \frac{V_{\Gamma}(x, \tau)}{V} = \frac{V_{\Gamma}(x, \tau)}{\Delta x}. \quad (1.51)$$

6. Вычисляется $\bar{\kappa}_G(x_i, \tau_{i+1})$ по формуле (1.47).

Далее расчет повторяется, начиная с пункта 1, пока $\tau \leq T$.

Алгоритм реализован в виде программного комплекса с перечнем программ, предназначенных для расчета процессов на ПТЭ в тех или иных технологических условиях. Программные продукты разработаны в программных средах *Borland-Fortran* – модули для решения математических уравнений, *Delphi* и *MS Excel* – модули для ввода и редактирования исходных данных, вывода результатов расчетов и их графического представления. Некоторые экранные формы приведены на рис. 1.2–1.4.

Данные

Данные (1) | Данные (2)

Габаритная плотность тока

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02

Начальная концентрация 1-го компонента

Начальная концентрация 2-го компонента

Число массопереноса 1-го компонента

Число массопереноса 2-го компонента

Валентность ионов 1-го компонента

Валентность ионов 2-го компонента

Кэффициент диффузии 1-го компонента

Кэффициент диффузии 2-го компонента

Плотность тока обмена 1-го компонента

Плотность тока обмена 2-го компонента

Равновесный потенциал 1-го компонента

Равновесный потенциал 2-го компонента

Плотность тока обмена по водороду

Равновесный потенциал выделения кислорода

Равновесный потенциал выделения водорода

Кэффициент переноса кислорода

Концентрация кислорода

Ток обмена кислорода

Скорость протока раствора

Кэффициент диффузии кислорода

Валентность ионов кислорода

Рис. 1.2. Ввод и редактирование данных

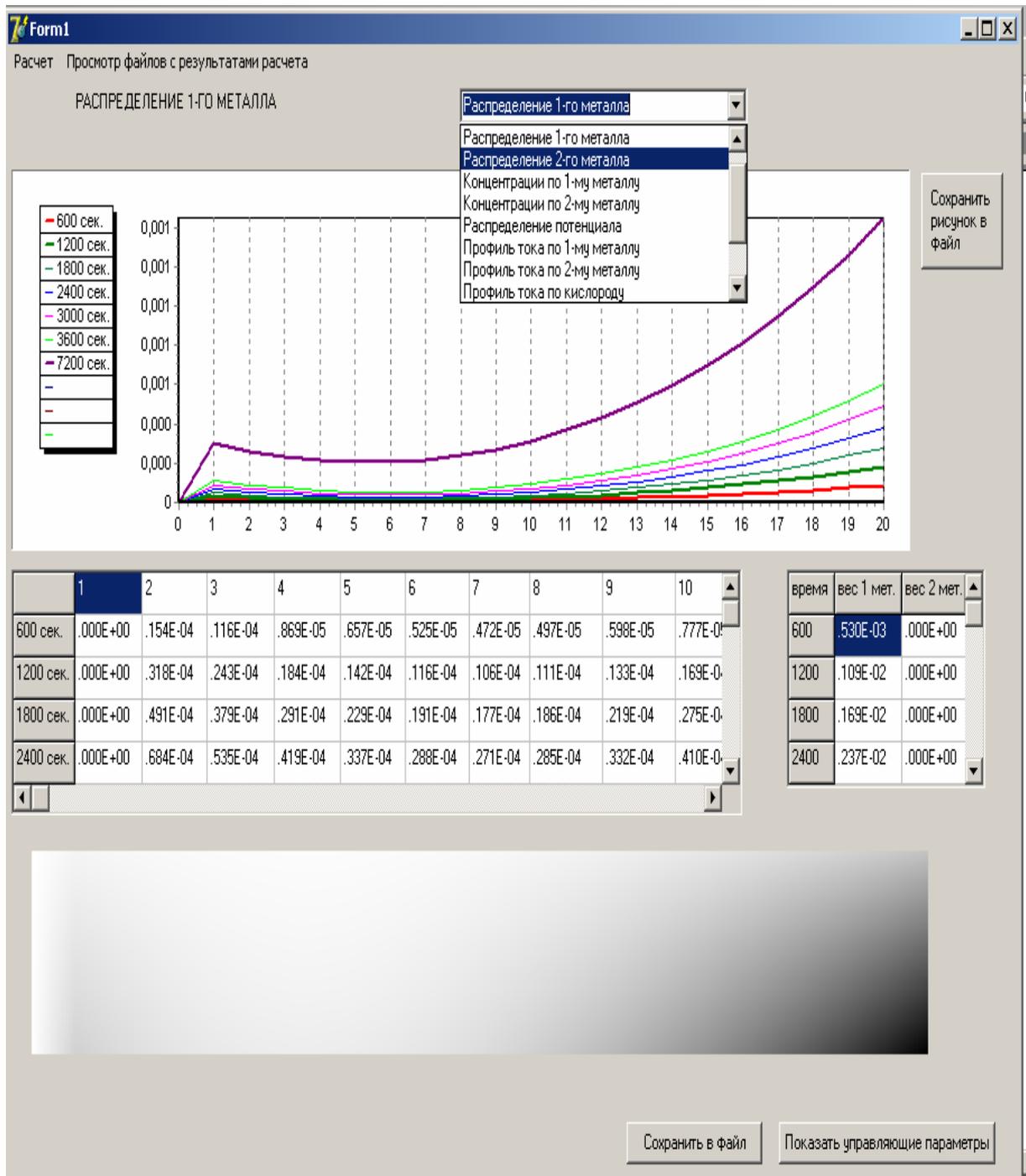


Рис. 1.3. Просмотр файла с результатами расчета

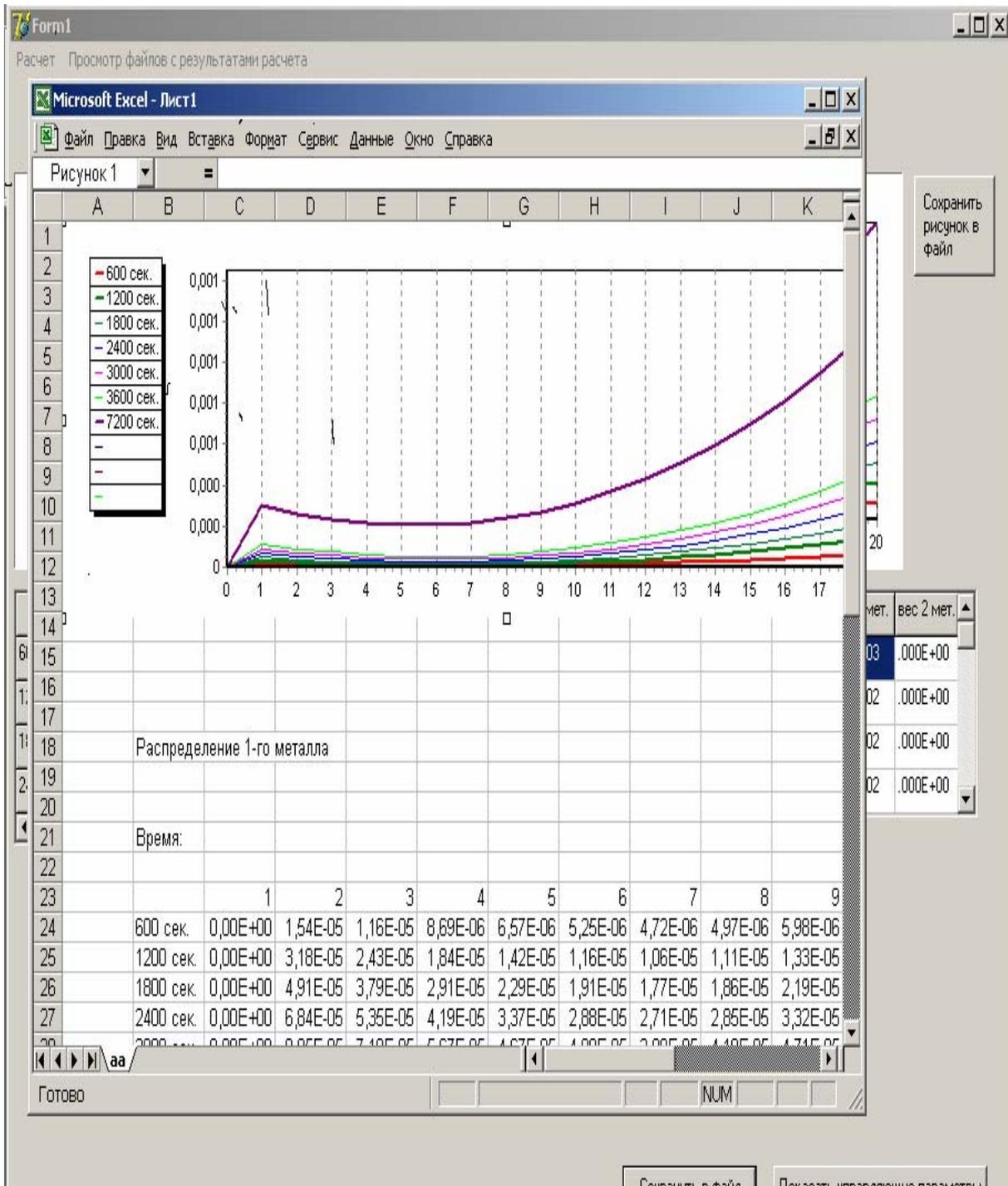


Рис. 1.4. Экспорт отчета в программную среду MS Excel

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОТОЧНОМ ТРЕХМЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, РАБОТАЮЩЕМ В УСЛОВИЯХ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННОГО ТОКА

2.1. Случай взаимно параллельных линий тока и протока электролита

Вопрос о работе проточного трехмерного электрода (ПТЭ) в режиме предельного диффузионного тока по электроактивному веществу неоднократно обсуждался в литературе [29, 55, 84, 93, 97, 132]. Наряду с величиной тока, обуславливающей работу электрода по всему объему на предельном диффузионном токе, особое внимание уделялось толщине электрода, обеспечивающей такой режим электролиза. При этом рассматривались, как правило, случаи, когда удельная электропроводность материала электрода значительно больше удельной электропроводности раствора электролита. Описаны также случаи, когда электропроводности раствора и материала электрода равны, а также когда электропроводность раствора больше электропроводности материала электрода. Имеется, видимо, единственная статья [55], в которой рассматривается возможность оценки толщины электрода, работающего на предельном диффузионном токе, в зависимости от произвольного соотношения электропроводностей раствора и материала электрода и степени превращения вещества за проход раствора сквозь объем электрода. При этом рассматривается только коллинеарное расположение векторов тока и протока раствора. Однако некоторые допущения и упрощения, принятые при преобразовании модельных представлений распределения электрохимического процесса на ПТЭ, не позволяют корректно использовать полученные соотношения в широком диапазоне изменения электропроводностей раствора и материала электрода.

Рассмотрим некоторые технологические ситуации и соответствующие им модельные представления для описания работы проточного трехмерного электрода в режиме предельного диффузионного тока по электроактивному веществу для различных схем организации процесса электролиза: тыльная, фронтальная подача раствора через электрод, взаимно перпендикулярное расположение векторов тока и скорости протока раствора.

При формулировке поставленных задач важным является условие открытости или замкнутости задачи относительно исходных условий. Замкнутой представляется задача, когда требуется определить габаритную плотность тока J и толщину электрода L , обеспечивающие, во-первых, работу всего электрода в режиме предельного тока и, во-вторых, заданную степень извлечения металла $R = 1 - C_L/C_0$, где C_0, C_L – соответственно значения концентрации осаждаемого металла на входе и на выходе из

ПТЭ. Если не требовать достижения заданной степени извлечения, то необходимо задать некоторое другое условие, например, максимизировать степень извлечения, в противном случае задача представляется недоопределенной. Можно решать задачу отыскания плотности габаритного тока, обеспечивающего работу электрода в условиях предельной диффузионной кинетики при заданной толщине ПТЭ, или искать толщину электрода при заданной габаритной плотности тока, но тогда возможны ситуации, когда задача не имеет решения. Предположим, что задана толщина электрода и выбрана некоторая начальная величина габаритной плотности тока, не обеспечивающая предельный диффузионный ток для всего электрода. Для того чтобы в каждой точке ПТЭ наблюдался предельный диффузионный ток, необходимо увеличивать плотность габаритного тока. Однако, начиная с некоторого значения, увеличение величины J может привести к обратному эффекту, то есть к уменьшению поляризации электрода, например, в точке его минимума.

Покажем это, для чего рассмотрим стационарную модель распределения поляризации, плотности тока и концентрации электроактивного компонента в проточном трехмерном электроде в случае взаимно параллельных линий тока и протока электролита при тыльной или фронтальной подаче электролита в электрод [73]:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V j_S; \quad (2.1)$$

$$\frac{dE}{dx}(0) = -\frac{J}{\kappa_T}; \quad \frac{dE}{dx}(L) = \frac{J}{\kappa_G}; \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}}(x, y) = -\frac{S_V}{v z_i F} j_S(x, y), \quad (2.3)$$

где \mathbf{n} – направление нормали к границе реакционной области, v – линейная скорость протока раствора.

При тыльной подаче раствора $\mathbf{n} = x$ (см. рис. 1.1, а) при фронтальной $\mathbf{n} = -x$. Если электрод в точке x работает в условиях предельного диффузионного тока $j_p(x)$, то для тыльной подачи раствора имеем соотношения:

$$j_S(x) = j_p(x) = zFK_m C(x); \quad (2.4)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{S_V}{v z F} j_S; \quad C(0) = C_0. \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует:

$$C(x) = C_0 e^{-\frac{S_V K_m x}{v}}. \quad (2.6)$$

Из (2.1), (2.2), (2.4) следует:

$$\frac{dE}{dx}(x) - \frac{dE}{dx}(0) = \int_0^x \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V z F K_m C_0 e^{-\frac{S_V K_m x}{v}} dx \quad (2.7)$$

или

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{J}{\kappa_T} + \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) z F C_0 v \left(1 - e^{-\frac{S_V K_m x}{v}} \right).$$

Повторное интегрирование обеих частей этого выражения приводит к уравнению

$$E(x) = E(0) - \frac{Jx}{\kappa_T} + \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) z F C_0 \left(x + \frac{v}{S_V K_m} e^{-\frac{S_V K_m x}{v}} - \frac{v}{S_V K_m} \right). \quad (2.8)$$

Для оценки значения $E(0)$ будем считать, что при больших значениях плотности габаритного тока J , поляризацию ПТЭ можно приближенно описать соотношением

$$j_s(x) = j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right),$$

где

$$A = \frac{\alpha z F}{RT}, \quad C = \frac{(1-\alpha)zF}{RT}, \quad B = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V.$$

Тогда из уравнения (2.1) можно получить:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right) d \left(\frac{dE}{dx} \right) = B j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right) dE,$$

что после интегрирования в пределах от $E(0)$ до $E(x^*)$, где x^* – точка минимума функции $E(x)$, – приводит к выражению

$$\frac{1}{\kappa_T^2} + 2Bj_0 \left(\frac{1}{A} \left(\frac{e^{AE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{AE(0)}}{J^2} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{e^{-CE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{-CE(0)}}{J^2} \right) \right) = 0.$$

Учитывая, что при больших плотностях габаритного тока значение $E(x^*)$ много меньше, чем $E(0)$ [72], можно записать приближенное равенство:

$$E(0) \approx \frac{2}{A} \ln \left(\frac{AJ}{2\kappa_T^2 B j_0} \right).$$

Возвращаясь к уравнению (2.8), в итоге получим в точке x^* следующее соотношение

$$E(x^*) \approx \frac{2}{A} \ln \left(\frac{AJ}{2\kappa_T^2 B j_0} \right) - \frac{Jx^*}{\kappa_T} + \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) zFC_0 \left(x^* + \frac{v}{S_V K_m} e^{-\frac{S_V K_m x^*}{v}} - \frac{v}{S_V K_m} \right).$$

Так как логарифм, как функция от некоторой возрастающей переменной, растет медленнее, чем линейная форма от той же переменной, то из последнего соотношения можно сделать следующий вывод: при возрастании габаритной плотности тока, начиная с некоторого его значения, возможно убывание поляризации электрода в точке его минимума. Это означает, что, несмотря на рост габаритной плотности тока, поляризация в некоторых точках электрода может оказаться недостаточной для обеспечения работы ПТЭ в режиме предельного диффузионного тока. Нужно отметить, что последний вывод не является обязательным во всех случаях электролиза на ПТЭ. Возможность или невозможность вывода всего электрода на предельный диффузионный ток зависят от соотношений параметров процесса и электрода, в частности, соотношений электропроводностей твердой и жидкой фаз. В некоторых случаях задача по подбору таких параметров имеет решение, а в некоторых не имеет.

Другая картина наблюдается, когда при заданной степени извлечения R требуется определить габаритную плотность тока J и толщину электрода L , обеспечивающие работу всего объема ПТЭ в режиме предельного диффузионного тока. В этом случае, начиная от токоподвода, в каждой точке электрода расход тока на электрохимическую реакцию лимитирован скоростью транспорта ионов металла к поверхности электрода. Неизрасходованный ток переходит в следующую точку, где также тратится лимитированно, и так далее, до достижения заданного снижения концентрации электролита. То есть, толщина ПТЭ и габаритная плотность тока должны быть такими, чтобы концентрация заданно понизилась, а ток весь израсходовался, причем в режиме предельной скорости диффузии. Так как электропроводности твердой и жидкой фаз системы на электрохимическую реакцию в условиях предельного диффузионного тока влияния не оказывают, то логично ожидать, что характеристики электропроводности материала катода и раствора не должны присутствовать в решении означенной задачи.

Решим эту задачу. Из уравнения (2.7) и условия (2.2) следует:

$$\frac{J}{\kappa_T} = -\frac{J}{\kappa_T} + \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V zFK_m C_0 \frac{v}{S_V K_m} \left(1 - e^{-\frac{S_V K_m L}{v}} \right) \quad (2.9)$$

и, так как $j_P(L) = zFK_m C_0 e^{-\frac{S_V K_m L}{v}}$, то

$$\frac{J}{\kappa_T} = -\frac{J}{\kappa_T} + \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) zFC_0 v \left(1 - \frac{j_P(L)}{zFK_m C_0} \right).$$

Отсюда можно оценить значение габаритной плотности тока J^* , обеспечивающего предельный диффузионный ток в конечной точке электрода, а следовательно, и работу всего ПТЭ в режиме предельного диффузионного тока при тыльной подаче раствора в электрод:

$$J^* = FC_0 v \left(1 - \frac{j_P(L)}{zK_m C_0} \right). \quad (2.10)$$

Учитывая, что $j_P(L) = zFK_m C_L$, получим:

$$J^* = VFC_0 v \left(1 - \frac{C_L}{C_0} \right),$$

или, окончательно:

$$J^* = zFC_0 v R, \quad (2.11)$$

где $R = 1 - C_L / C_0$ – заданная степень извлечения металла.

Из формулы (2.10) следует:

$$J^* = zFC_0 v \left(1 - e^{-\frac{S_V K_m L}{v}} \right).$$

Откуда

$$L_P = -\frac{v \ln \left(1 - \frac{J^*}{zFC_0 v} \right)}{S_V K_m}$$

и, с учетом (2.11), получаем:

$$L_P = -\frac{v \ln(1 - R)}{S_V K_m}. \quad (2.12)$$

Рассуждая аналогично, для процесса электролиза, организованного посредством фронтальной подачи электролита, получим точно такие же формулы для расчета габаритной плотности тока J^* и толщины электрода L_P , работающего в режиме предельного диффузионного тока.

2.2. Случай взаимно перпендикулярных линий тока и протока электролита

Рассмотрим способ организации работы проточного трехмерного электрода, когда электролит подается в электрод перпендикулярно линиям тока (рис. 1.1, б).

Пусть \mathbf{n} – направление потока раствора, осуществляемое под углом α к направлению линий тока. Концентрация и плотность тока в любой точке электрода (x, y) , независимо от угла α , связаны соотношением, аналогичным соотношению (2.5):

$$\frac{dC}{d\mathbf{n}}(x, y) = -\frac{S_V}{\nu z F} j_S(x, y) \quad (2.13)$$

или

$$\frac{dC}{dx}(x, y) \cos(\alpha) + \frac{dC}{dy}(x, y) \cos(90^\circ - \alpha) = -\frac{S_V}{\nu z F} j_S(x, y),$$

где $\cos(\alpha)$, $\cos(90^\circ - \alpha)$ – направляющие косинусы вектора \mathbf{n} .

Из соотношения

$$j_S(x, y) = j_P(x, y) = zFK_m C(x, y) \quad (2.14)$$

и уравнения (2.13) следует:

$$\frac{dC}{dx}(x, y) \cos(\alpha) + \frac{dC}{dy}(x, y) \cos(90^\circ - \alpha) = -\frac{S_V K_m}{\nu} C(x, y).$$

Это уравнение нетрудно решить методом характеристик:

$$\frac{dC}{\left(-\frac{S_V K_m}{\nu}\right)} = \frac{dx}{\cos(\alpha)} = \frac{dy}{\cos(90^\circ - \alpha)}.$$

В результате получим общее решение:

$$C(x, y) = e^{-\frac{S_V K_m}{\nu \cos(90^\circ - \alpha)} y} \cdot F\left(x - \frac{y \cdot \cos(\alpha)}{\cos(90^\circ - \alpha)}\right),$$

где $F(x, y)$ – функция, определяемая из граничных условий.

В случае взаимно перпендикулярного направления линий тока и протока раствора $C(x_0) = C_0$, следовательно,

$$C(x, y) = C_0 e^{-\frac{S_V K_m}{\nu} y}. \quad (2.15)$$

Выражение (2.15) показывает, в первую очередь, что значения концентрации в объеме электрода на каждом слое y высоты электрода одинаковы для всех точек x по толщине электрода. Из этого следует, что расчет габаритного тока, обеспечивающего работу всего электрода в режиме предельного диффузионного тока, необходимо вести при заданных из технологических соображений геометрических параметрах ПТЭ: толщины электрода L , и высоты H .

В результате интегрирования выражения для предельного диффузионного тока (2.15) по объему ПТЭ:

$$J^* = \int_0^H \int_0^L S_V z F K_m C_0 e^{-\frac{S_V K_m}{v} y} dx dy,$$

получим выражение для габаритной плотности тока, обеспечивающей работу всего электролизера в режиме предельного диффузионного тока:

$$J^* = z F v L C_0 \left(1 - e^{-\frac{S_V K_m H}{v}} \right). \quad (2.16)$$

Анализируя последнее равенство, можно заключить, что при постоянстве объема электрода $L \times H$ при взаимно перпендикулярных направлениях линий тока и протока раствора для работы всего электрода в условиях предельной диффузионной кинетики меньшая плотность габаритного тока требуется при меньших значениях L и больших H . Это следует из того, что параметр L входит в формулу (2.16), как линейный множитель, а H – как множитель в отрицательную степень экспоненты.

Полученные формулы (2.11), (2.12), (2.16) дают возможность оценивать параметры электрода и процесса электроосаждения металла на ПТЭ в режиме предельного диффузионного тока.

2.3. Расчеты параметров процесса извлечения металла на ПТЭ для случая электроосаждения меди из сернокислого электролита и сравнение с результатами эксперимента

В качестве иллюстрации приведем расчеты параметров процесса извлечения металла на ПТЭ по формулам (2.11), (2.12) и с использованием программного комплекса, соответствующего модельным представлениям, описанным в работе [77].

Расчеты проводились для случая электроосаждения меди из сернокислого электролита с параметрами: $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ Моль/л; $D = 0,75 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $j_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²; $\varphi_0 = 0,333$ В; $v = 1$ см/с; $\kappa_T = 0,1$ См/см; $\kappa_G = 0,1$; См/см; $S_V = 200$ см²/см³ [41].

В табл. 2.1 указаны габаритные токи J_F и J_P , полученные, соответственно, по формуле и подобранные по программе, для обеспечения работы всего электрода толщиной L при степени извлечения R в условиях предельного диффузионного тока.

Т а б л и ц а 2 . 1

Степень извлечения R_F	Степень извлечения R_P	Толщина электрода L , см	Плотность габаритного тока J_F , А/см ²	Плотность габаритного тока J_P , А/см ²
0,99	0,96	1,564	0,02	0,03
0,9	0,92	0,782	0,018	0,024
0,7	0,8	0,409	0,014	0,07
0,5	0,235	0,235	0,01	0,084

Надо заметить, что величины степени извлечения R_P , полученные при расчетах по программе с габаритными плотностями тока, приведенными в последнем столбце, несколько выше, чем R_F , заданные в первом столбце. При этом электрод по всей заданной толщине L работает на предельном диффузионном токе. Некоторые различия в значениях R_F и R_P , J_F и J_P объясняются возможными отклонениями истинных значений электрохимических и технологических параметров от справочных значений, принятых при проведении расчетов, а также неизбежными погрешностями моделирования и вычислений.

На рис. 2.1 приведены кривые распределения поляризации по толщине ПТЭ, рассчитанные для вышеуказанного процесса извлечения меди при различных значениях электропроводности электрода, причем во всех трех случаях весь электрод работает в режиме предельного диффузионного тока.

Были взяты следующие электрохимические параметры. Электропроводность электрода, κ_T , См/см: кривая 1 – 1; 2 – 0,1; 3 – 0,01; толщина электрода L , см – 0,77; плотность габаритного тока J , А/см² – 1,24.

Из рисунка следует, в частности, что при малых значениях электропроводности электрода для организации его работы в условиях предельного диффузионного тока необходимо обеспечить значительно более высокую степень поляризации электрода по сравнению с тем же процессом в случае

существенно больших электропроводностей твердой фазы системы электрод – электролит.

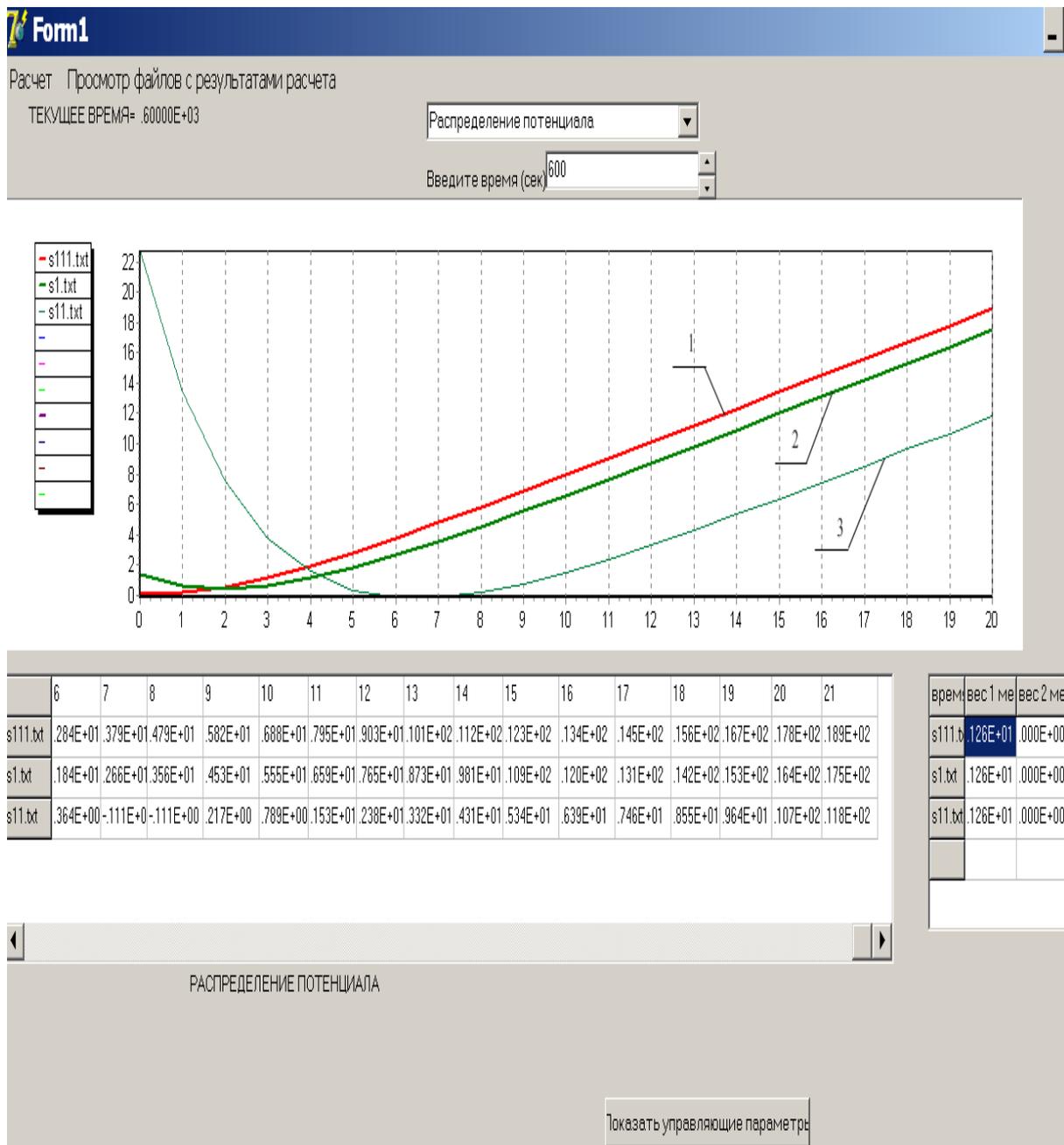


Рис. 2.1. Распределение поляризации по толщине электрода при электроосаждении меди на ПТЭ в условиях предельного диффузионного тока

Для выяснения возможности работы всей поверхности катода из УВМ в режиме предельного диффузионного тока были проведены эксперименты по электроосаждению меди из сернокислого раствора.

Экспериментальная установка, использованная в исследованиях, состояла из термостатированной напорной емкости, в которой находился модельный раствор, проточной электрохимической ячейки и ротаметра, с помощью которого контролировалась скорость потока раствора. Во всех экспериментах осуществлялась проточная тыльная, относительно противоэлектрода, подача раствора (рис. 2.2).

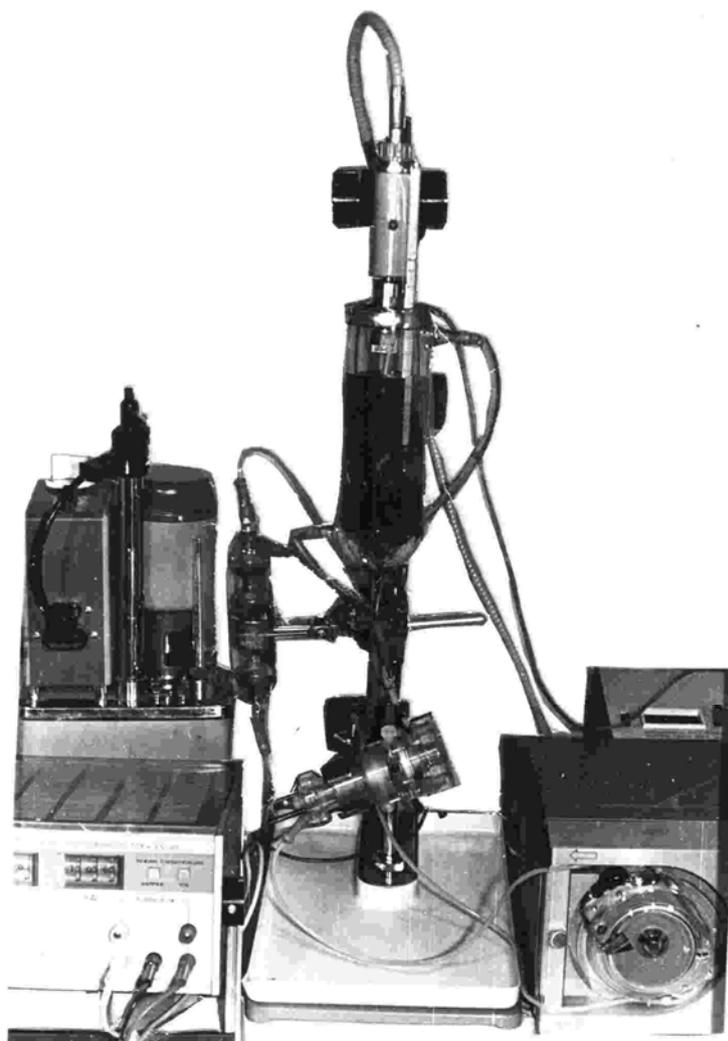


Рис. 2.2. Лабораторная установка для исследований электроосаждения металлов на углеродных волокнистых электродах

Исследования проводились в гальваностатическом режиме, поддерживаемом с помощью потенциостата П-5848, в проточной электрохимической ячейке, состоящей из катодной и анодной камер, разделенных ионообменной мембраной (рис. 2.3). В катодном пространстве помещался сменный вкладыш, который позволил регулировать толщину катода из волокнистого углеграфитового материала.

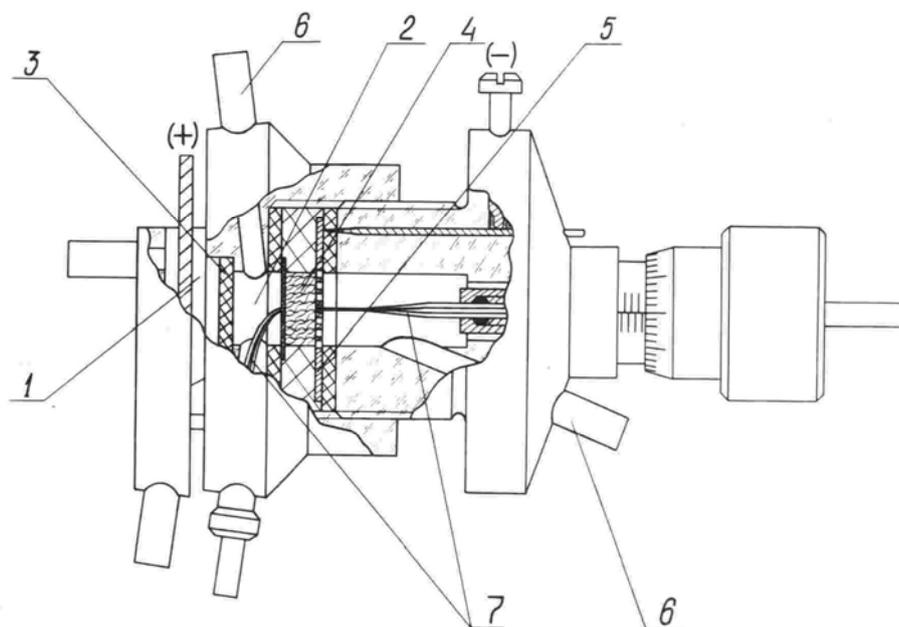


Рис. 2.3. Электрохимическая ячейка: 1 – анодная камера; 2 – вкладыш для УВМ; 3 – мембрана; 4 – углеродный волокнистый электрод (катод); 5 – перфорированный токоподвод; 6 – штуцера для подвода и отвода раствора; 7 – капилляры Лuggина

На рис. 2.4 показаны зависимости степени извлечения металла от габаритной плотности тока для двух значений толщины катода: $L_1 = 1,4$ см, и $L_2 = 2$ см.

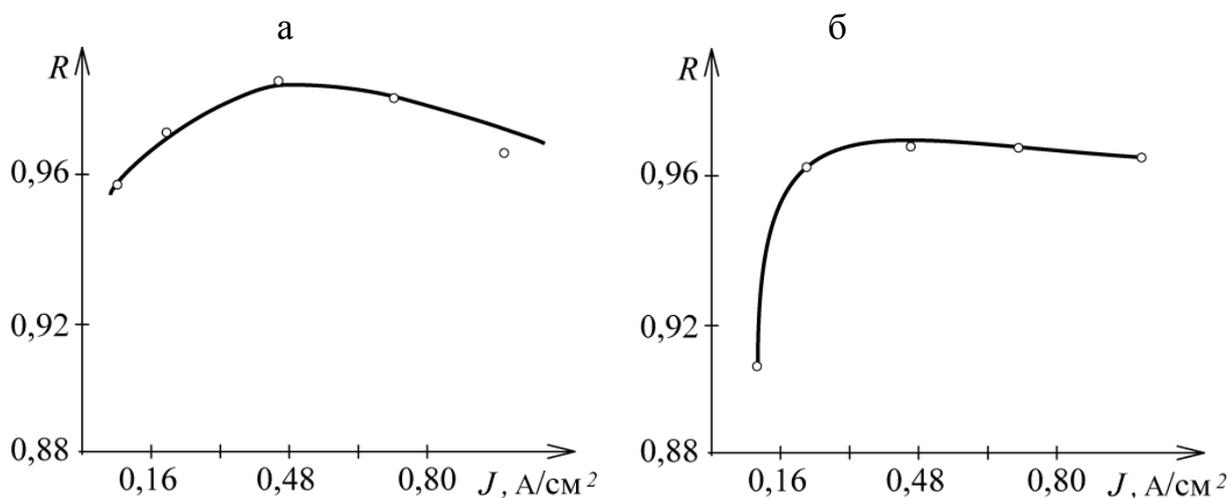


Рис. 2.4. Зависимость степени извлечения металла от габаритной плотности тока:
а – при $L_1 = 1,4$ см; б – при $L_2 = 2$ см

Анализируя данные результаты, видим, что при увеличении габаритной плотности тока степень извлечения ионов металла из раствора возрастает, достигая максимальной величины при 480 mA/cm^2 , т.е. возрастает доля поверхности катода, работающая на предельном диффузионном токе.

Если процесс выделения ионов металла из раствора протекает на предельном диффузионном токе по всей глубине катода ($L_1 = 1,4$ см), то количество выделившегося на нем металла, в зависимости от координаты, подчиняется логарифмической закономерности. Для катода толщиной $L_2 = 2$ см имеется отклонение от логарифмической зависимости вблизи середины электрода, что указывает на такое значение поляризации в этой области, при котором не достигается величина предельного диффузионного тока по ионам извлекаемого металла. Однако дальнейшее увеличение габаритной плотности тока (выше 480 мА/см^2) не только не позволяет вывести на предельный диффузионный ток всю поверхность катода толщиной $L_2 = 2$ см, но и снижает долю поверхности, уже работавшую на предельном диффузионном токе, как при L_1 , так и при L_2 (рис. 2.4, а, б), что приводит к степени снижения электроизвлечения меди.

Таким образом, экспериментально показано, что при габаритной плотности тока 480 мА/см^2 достигнута максимальная степень использования внутренней поверхности исследованных электродов ($L_1 = 1,4$ см и $L_2 = 2$ см) из углеродистого материала ВНГ-30-1, использованных в работе для электролитического извлечения меди из сернокислого раствора с $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Для катода толщиной $L_1 = 1,4$ см достигнуто также и значение предельного диффузионного тока по ионам извлекаемого металла для всей его поверхности.

Как видно из результатов экспериментальных исследований и данных расчетов, приведенных в табл. 2.1, расчетная и экспериментально определенная толщина ПТЭ, работающего на предельном диффузионном токе для вышеописанной электрохимической системы, хорошо коррелируют друг с другом. Однако рассчитанные значения габаритной плотности тока, необходимого для работы всего электрода на предельном диффузионном токе, получаются явно заниженными по сравнению со значениями, найденными экспериментально.

Нами было выяснено, что такое несоответствие вызвано первоначальным неучетом параллельных реакций: выделения водорода и реакции восстановления кислорода. Для устранения указанного несоответствия были проведены расчеты процесса электроосаждения меди на ПТЭ с учетом реакций восстановления ионов водорода и восстановлением растворенного кислорода. При этом были взяты следующие электрохимические параметры реакций: $\varphi_{\text{H}} = 0$; $\varphi_{\text{O}_2} = 1,23$ В; $J_{\text{O,H}} = 1 \cdot 10^{-8}$ А/см^2 ; $J_{\text{O,O}_2} = 1 \cdot 10^{-10}$ А/см^2 ; $C_{\text{O,O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/см³; $\alpha_{\text{O}_2} = 0,5$.

Результаты определения толщины и габаритной плотности тока, для случая работы ПТЭ в режиме предельного диффузионного тока приведены в табл. 2.2.

Результаты расчетов показывают хорошее согласование с результатами экспериментального исследования.

Таблица 2.2

Степень извлечения R_F	Степень извлечения R_P	Толщина электрода L , см	Плотность габаритного тока J_F , А/см ²	Плотность габаритного тока J_P , А/см ²
0,99	0,96	1,564	0,2	0,5
0,985	0,98	1,32	0,19	0,45
0,9	0,92	0,782	0,018	0,3
0,7	0,8	0,409	0,014	0,07
0,5	0,235	0,235	0,01	0,084

Результаты расчетов электрохимических функций для толщины ПТЭ, равной 1,4 см при плотности габаритного тока 0,45 А/см², приведены на рис. 2.5–2.9.

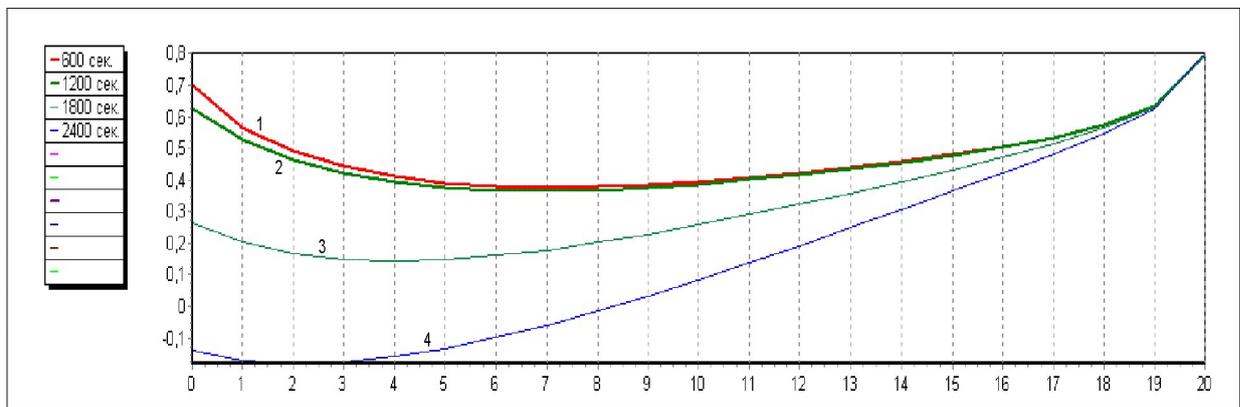


Рис. 2.5. Распределение потенциала по толщине электрода.

Время электролиза t , мин:
кривая 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40

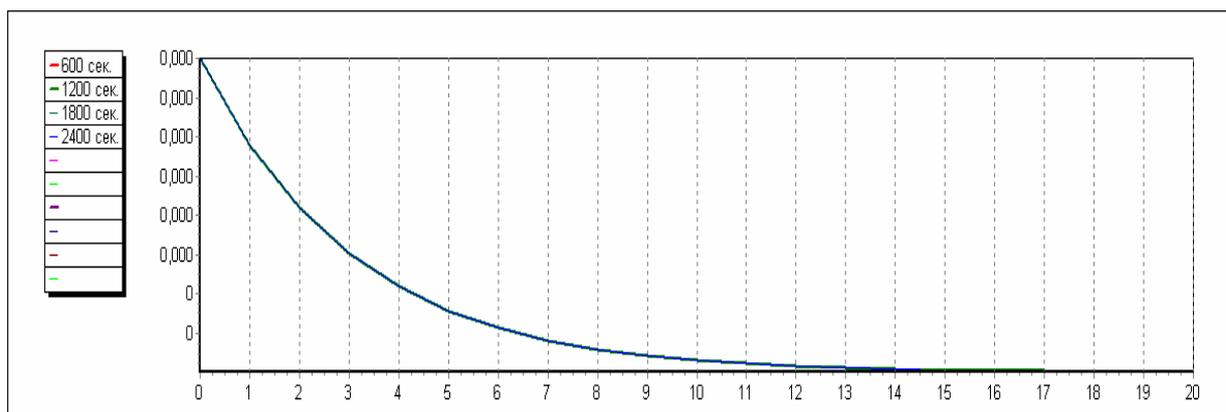


Рис. 2.6. Профиль парциального тока электроосаждения меди по толщине электрода.

Время электролиза t , мин: 10 – 40
(кривые совпадают)

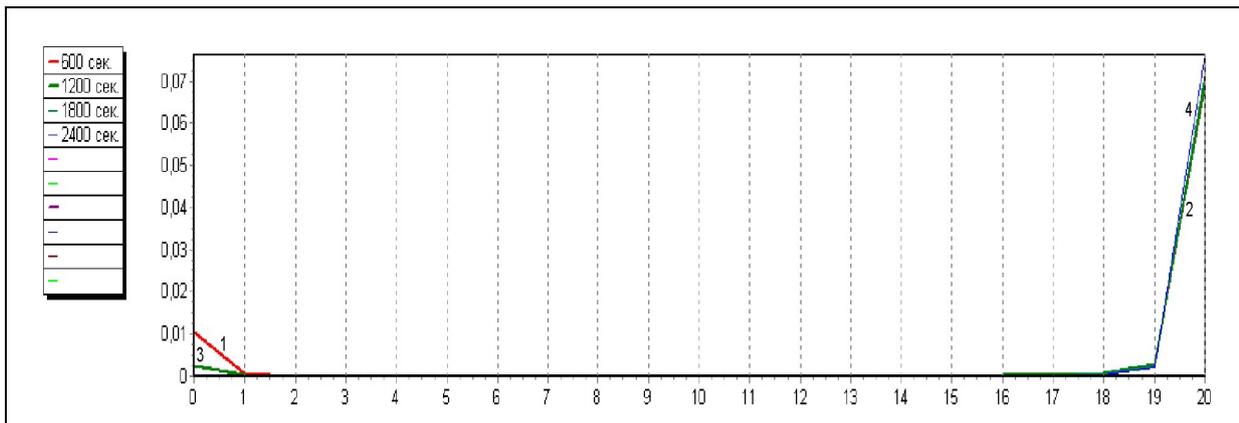


Рис. 2.7. Профиль парциального тока выделения водорода по толщине электрода.
 Время электролиза t , мин:
 кривая 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40

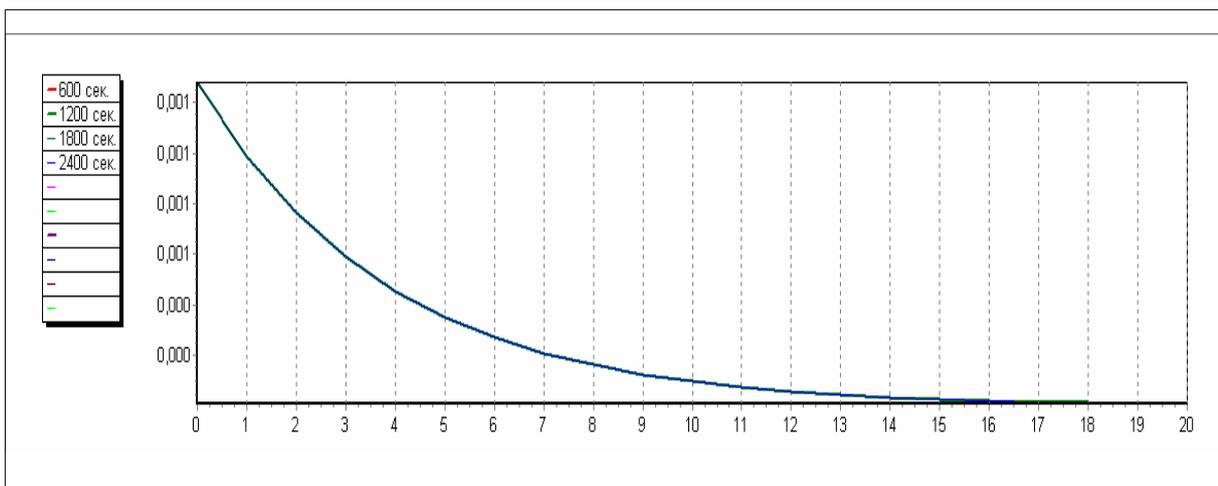


Рис. 2.8. Профиль парциального тока электродной реакции с участием газообразного кислорода по толщине электрода.
 Время электролиза t , мин: 10 – 40
 (кривые совпадают)

На рис. 2.9 показано распределение осадка по толщине электрода. Интенсивность цвета окраски нижней полосы рисунка соответствует количеству осажденного металла.

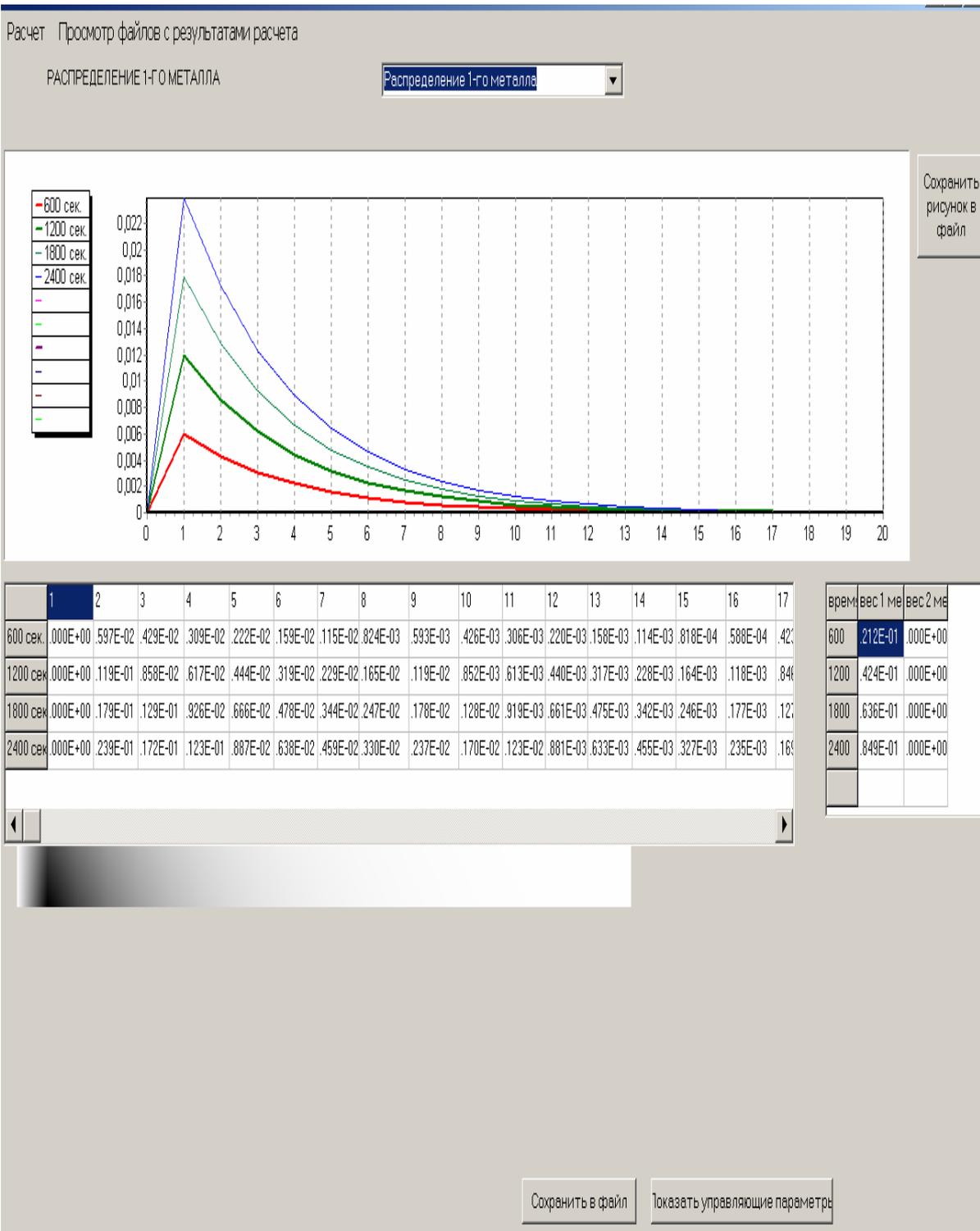


Рис. 2.9. Динамика электроосаждения меди в процессе электролиза

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

3.1. Динамика электроосаждения меди на электроды с постоянной исходной электропроводностью

Исследования динамики электроосаждения меди на проточные трехмерные электроды из углеродных волокнистых материалов (УВМ) выполнены на растворе, соответствующем по составу промышленному электролиту меднения (г/л): CuSO_4 – 160, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 80, H_2SO_4 – 25. На основе этого электролита готовили рабочие растворы с содержанием ионов меди 0,160 г/л, концентрация компонентов фонового электролита $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_2SO_4 соответствовала их концентрации в основном электролите. Электроосаждение меди осуществлялось в циркуляционном режиме с периодической корректировкой состава раствора добавлением порции электролита с высоким содержанием ионов меди. Поэтому в течение всего процесса электролиза концентрация ионов меди в растворе поддерживалась на уровне $0,160 \pm 0,03$ г/л.

В качестве проточных трехмерных электродов использовали нетканые углеродные волокнистые материалы, отличающиеся морфологией составляющих их волокон, удельной поверхностью, удельной электропроводностью, пористостью.

Свойства УВМ (реакционная поверхность, удельная электропроводность, пористость), выбранных для исследования, определены с использованием методик, разработанных авторами работы [28, 32, 37].

Проведены поляризационные исследования катодного процесса осаждения меди на стационарном и вращающемся дисковом микроэлектродах с обновляемой в исследуемом растворе поверхностью [59]. Поляризационные кривые снимались в зависимости от исходной концентрации ионов меди в растворе, скорости вращения электрода и скорости развертки потенциала. Линейный характер зависимостей предельной плотности тока от концентрации ионов меди в растворе, корня квадратного от скорости вращения электрода и скорости развертки потенциала свидетельствует о диффузионной кинетике процесса разряда ионов меди из исследуемого раствора. Результаты этих исследований также необходимы для оценки влияния гидродинамики на процессы электроосаждения металла в проточном трехмерном электроде. Линейная зависимость предельной плотности тока от концентрации ионов меди в растворе использовалась для анализа содержания ионов меди в электролите в процессах, связанных с экспериментальным изучением динамики электроосаждения меди на проточные углеродные волокнистые электроды.

Исследования выполнены в условиях, соответствующих используемым в промышленности. Использовалась тыльная подача раствора в электрод с тыльным токоподводом. Обрабатываемый раствор последовательно проходил через катодную и анодную камеры электролитической ячейки и возвращался в исходную емкость. Электролитическая ячейка является оригинальной разработкой авторов. Установка и схема ячейки приведены выше (см. рис. 2.2, 2.3). Исходная удельная электропроводность УВМ, использованных в качестве катода, изменялась в интервале $(0,46-1,8) \cdot 10^{-6}$ См/см. Электрод состоял из пяти слоев, на каждом из которых оценивалась масса выделившейся меди. Динамика электроосаждения меди изучалась в интервалах времени электролиза от 10 до 420 минут. Длительность процесса электролиза ограничивалась «забивкой» электрода осажденной медью, приводящей к значительному снижению объемной скорости протока электролита или прекращению протока электролита сквозь объем электрода.

Поддержание концентрации ионов извлекаемого металла в емкости в заданном узком интервале $0,16 \pm 0,03$ г/л обеспечивали добавлением определенного объема основного электролита меднения (г/л): Cu – 150, H₂SO₄ – 25, (NH₄)₂SO₄ – 80, через каждые 5–15 минут в зависимости от скорости извлечения меди, общий объем электролита при этом оставался постоянным. Концентрацию ионов меди в растворе определяли методом прямой вольт-амперометрии на обновляемом графитовом микроэлектроде. Динамику электроизвлечения меди на изоэлектропроводных электродах изучали в зависимости от плотности тока ($500-2500$ А/м²), скорости протока раствора ($0,1-1,0$ мл/(с·см²)), исходной электропроводности составляющих электрод УВМ ($1,8 \cdot 10^{-6} - 4,6 \cdot 10^{-1}$ См/см). Свойства УВМ приведены в табл. 3.1.

Электроосаждение меди проводили на электроды, состоящие из пяти слоёв УВМ, толщиной 6 мм, при этом отношение габаритной поверхности катода к объему раствора составляло $0,2 \text{ м}^2 : 500 \text{ л}$, что соответствует реальному технологическому процессу. Исследования проводили в гальваностатических условиях при тыльной подаче раствора в электрод с тыльным токоподводом. Сторона электрода, прилегающая к токоподводу – тыльная, близлежащая к аноду – фронтальная.

В качестве показателей, характеризующих процесс электроизвлечения меди, использовали: выход меди по току, R (%), скорость её электроосаждения, U (мг/(мин·см²)), равномерность распределения осадка по толщине электрода – среднеквадратичное отклонение, σ_d , отношение массы осевшей меди к массе электрода (d) в зависимости от времени электролиза, плотности катодного тока и скорости протока раствора. Расчеты параметров проводили по известным формулам.

Таблица 3.1

Свойства углеродных волокнистых материалов

Материал	κ_T , См/см	r , мкм	S_m , см ² /г	ε
ВНГ-50	0,46	6,0	1900	0,92
ВИНН-250	0,1	4,5	3000	0,94
АНМ	$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,1	2150	0,91
КНМ-450М	$1,8 \cdot 10^{-6}$	6,1	2200	0,92
Карбонеткалон ТК-24	0,41	3,5	2830	0,87

Здесь κ_T – удельная электрическая проводимость УВМ; r – радиус волокон, составляющих УВМ; S_m – реакционная поверхность, определенная весовым методом; ε – пористость.

Эффективность процесса электроосаждения металла на УВЭ, как было упомянуто выше, зависит от свойств системы электрод – раствор, условий электролиза, конструкции электродной системы. Поэтому важным вопросом является оценка влияния перечисленных факторов на показатели процесса электроосаждения металла на УВЭ.

Влияние исходной электропроводности УВЭ

На рис. 3.1 и 3.2 представлены результаты исследования динамики распределения осадка меди по толщине электрода из УВМ с высокой (рис. 3.1) и низкой (рис. 3.2) исходной электропроводностью при различных значениях плотности тока. Подобные результаты были получены для электродов из всех УВМ, представленных в табл. 3.1.

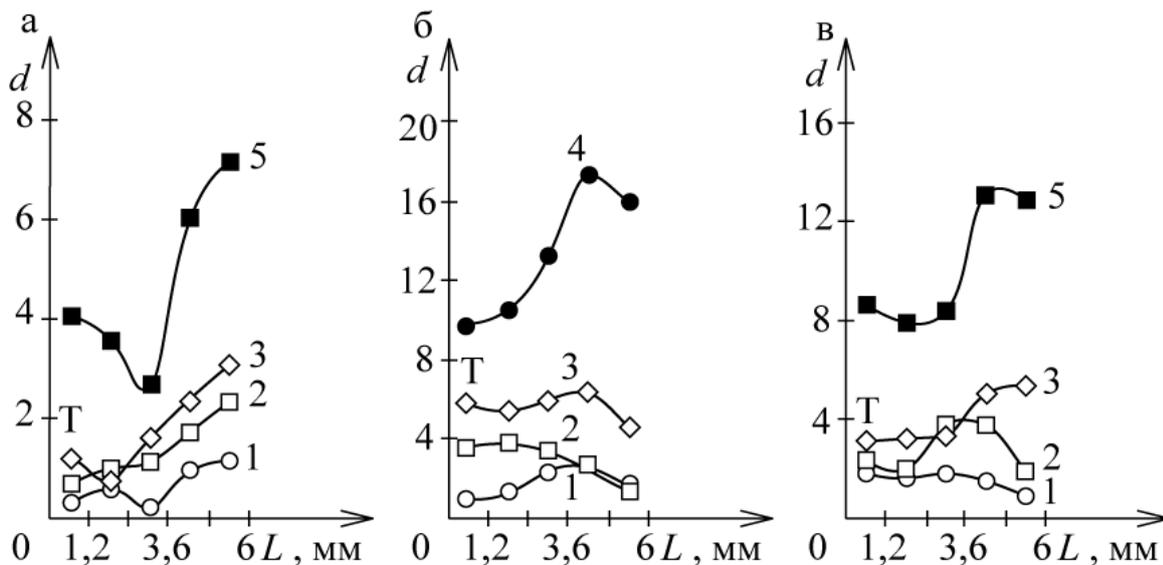


Рис. 3.1. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ (d) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (J , А/м²): а – 500, б – 1500, в – 2500, и времени электролиза: 60 (1), 120 (2), 180 (3), 390 (4), 420 (5) мин. Т – тыльная сторона электрода. УВМ – ВНГ-50

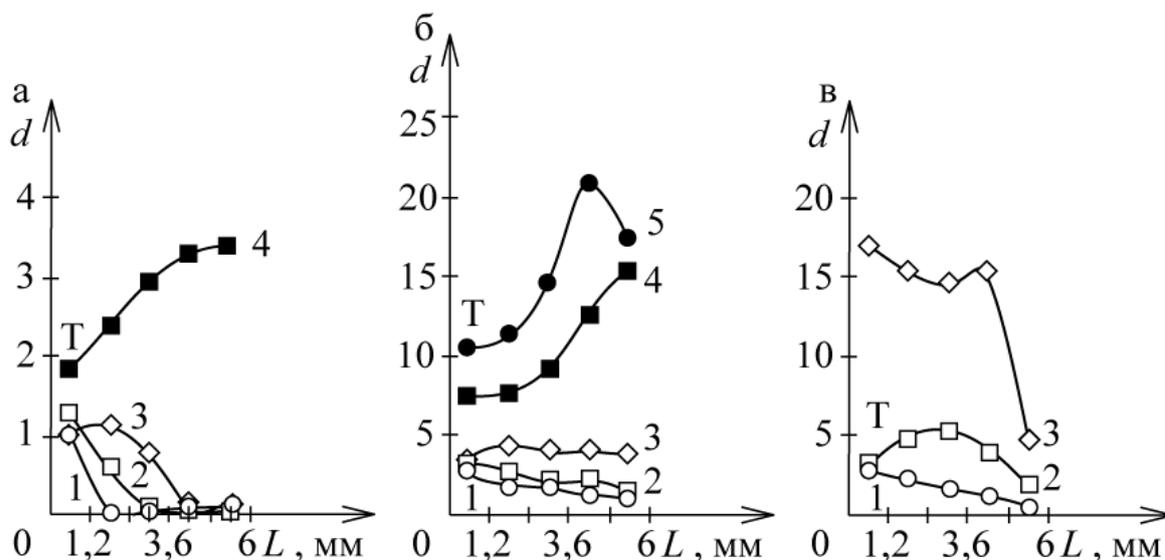


Рис. 3.2. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ (d) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (J , A/m^2): а – 500; б – 1500; в – 2500, и времени электролиза: 60 (1), 120 (2), 180 (3), 420 (4), 540 (5) мин. УВМ – АНМ

Анализ результатов показал, что в процессе электролиза происходит изменение распределения осадка меди по толщине электрода, характерное для каждого вида УВМ. При малых значениях времени электролиза и плотности тока 1500 и 2500 A/m^2 металл распределяется по толщине электрода относительно равномерно. Увеличение времени электролиза до момента, характеризующего «насыщение» электрода металлом (значительное снижение скорости протока раствора сквозь электрод или прекращение протока раствора), может значительно изменять «картину» распределения металла по толщине электрода и показатели процесса электролиза.

На рис. 3.3 приведены графики изменения основных показателей процесса электроизвлечения меди от плотности тока для различных УВМ. Эти данные относятся ко времени электролиза, определяющего «насыщение» электрода металлом и являются интегральными характеристиками экспериментальных данных. Из рисунка следует, что при плотностях тока 500 и 2500 A/m^2 наблюдается существенное расхождение в показателях процесса. Аналогичное расхождение было отмечено в начальной стадии электролиза (до 30 мин) для всех изученных плотностей тока. В области плотностей тока 1000 – 1500 A/m^2 , независимо от удельной электропроводности и реакционной поверхности материала получены достаточно близкие значения R , U , d и σ_d для всех рассмотренных УВМ. Расчётным методом с использованием известных уравнений показано, что при плотности тока $1250 \pm 200 \text{ A/m}^2$ электроосаждение меди осуществляется на предельном диффузионном токе по всей (или почти всей) толщине электрода, что, вероятно, является основной причиной характера зависимостей, приведенных на рис. 3.3.

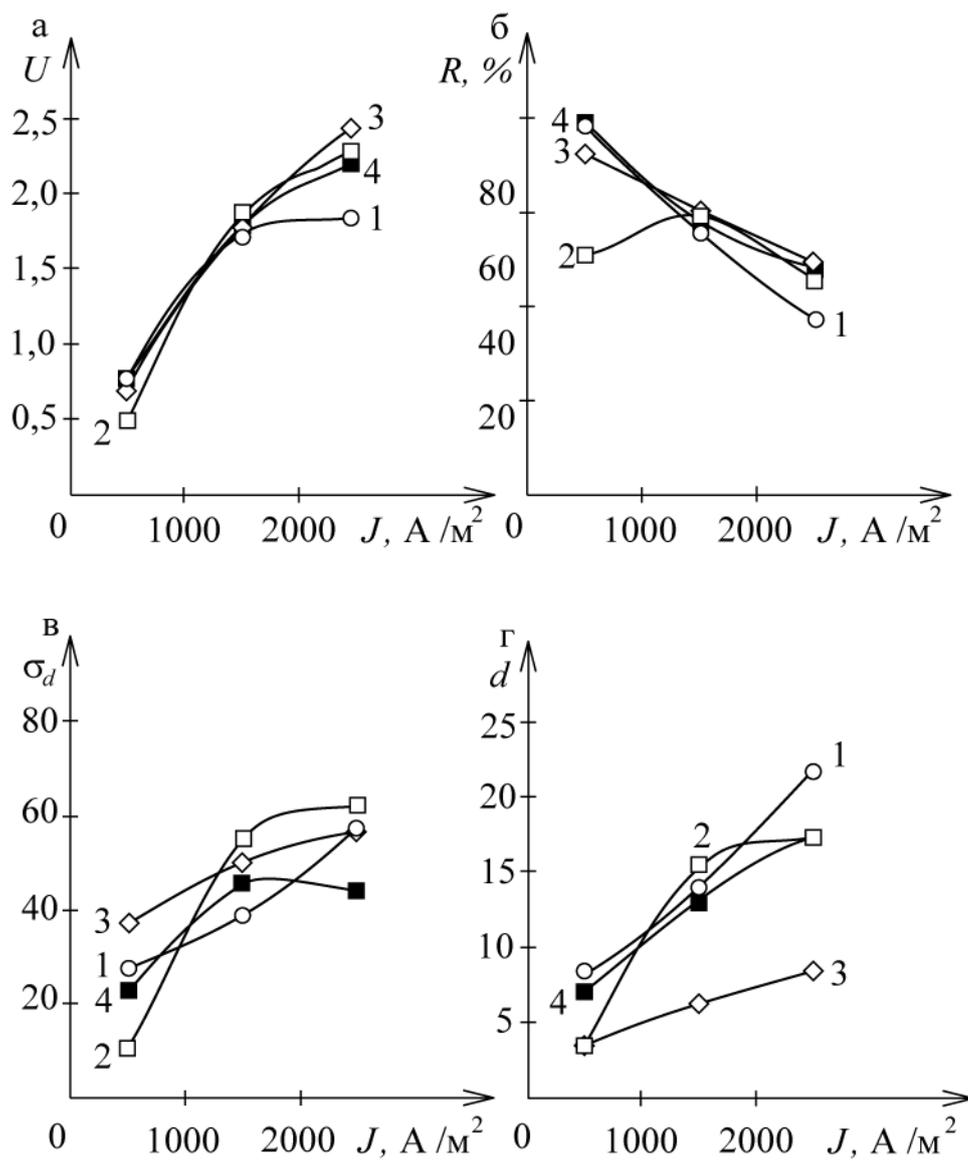


Рис. 3.3. Изменение скорости извлечения меди (U , мг/(мин·см²)) (а), выхода меди по току (R , %) (б), среднеквадратичного отклонения (σ_d) (в) и отношения массы осевшей меди к массе УВМ (d) (г) в процессе электроизвлечения меди от плотности тока (J , А/м²) для различных УВМ: КНМ – 450М (1), АНМ (2), Карбонеткалон ТК-24 (3), ВНГ-50 (4). Время электролиза 330 (3) и 420 (1, 2, 4) мин

Данные, приведённые на рис. 3.1,а, 3.2,а и 3.3, свидетельствуют о том, что индивидуальные свойства УВМ (его удельная электропроводность и реакционная поверхность) наиболее заметно проявляются при малых плотностях тока.

Характер осаждения меди на волокна УВМ представлен на микрофотографиях (рис. 3.4), полученных с помощью электронного сканирующего микроскопа JSMT–20. Из рисунка следует, что в начальный период электролиза на поверхности волокон УВМ образуются зародыши, которые постепенно разрастаются и соединяются между собой, образуя непрерывный

высокоэлектропроводный слой металлического осадка. Наряду с этим растущие островки металла, заполняя пространство между волокнами, соединяются между собой и образуют дополнительные пути для прохождения тока. Все это приводит к увеличению электрической проводимости отдельных частей электрода и, в конечном итоге, к увеличению электрической проводимости электрода в целом. Электрическая проводимость электрода становится значительно больше электрической проводимости раствора, что приводит к изменению картины распределения осадка меди по толщине электрода. Согласно ранее полученным экспериментальным данным, образование непрерывного осадка, обеспечивающего высокую электропроводность электрода, наблюдается при осаждении $\sim 1\text{--}2$ г на 1 г УВМ для «островной» структуры осадка и $> 0,2$ г/г УВМ при осаждении осадка в виде тонкой пленки [37]. Относительная масса меди, выделившаяся на различных слоях электрода, не превышает 3 г на 1 г УВМ до 120 минут электролиза. Далее это отношение > 3 г на 1 г УВМ, образуется электрод с высокой электропроводностью.

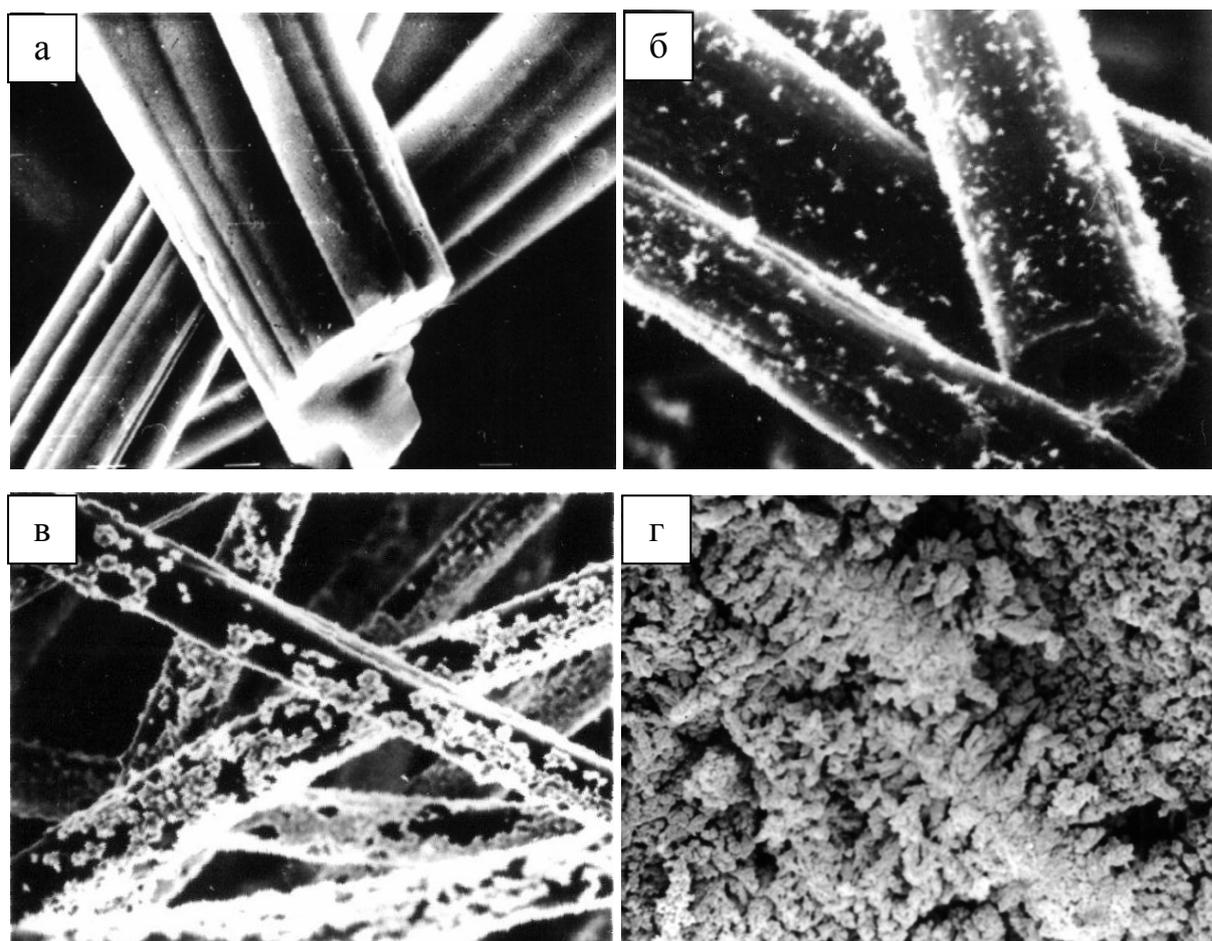


Рис. 3.4. Микрофотографии образцов УВМ: а – до начала электролиза ($\times 2500$); б – с осажденной медью после 5 ($\times 2500$); в – 60 ($\times 1000$); г – 420 ($\times 350$) минут электролиза

В табл. 3.2 приведены интегральные показатели, характеризующие процесс осаждения меди на электроды из изученных УВМ.

Т а б л и ц а 3 . 2

Показатели процесса электроосаждения меди на электроды из УВМ при плотности тока 1500 А/м^2 , скорости протока раствора $0,4 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$

Материал	U , мг/(мин·см ²)	R , %	d		σ_d	τ , мин
			max для слоя элект- рода	среднее для элект- рода		
ВНГ-50	1,8	57,9	13,06	10,34	-6,7	420
ВИНН-250	2,1	68,1	27,46	12,54	10,3	400
АНМ	1,8	59,3	15,18	10,56	7,4	420
КНМ-450М	1,7	55,4	13,75	9,81	6,2	420
Карбонеткалон ТК-24	1,8	60,3	12,41	5,32	7,1	330

Из табл. 3.2 следует, что наиболее неравномерно осадок меди распределен на высокоэлектропроводном электроде из ВИНН–250 – σ_d имеет самое большое значение. На 1 г УВМ (на одном слое) выделилось 27,5 г меди. Наиболее равномерно медь распределяется на электроде из низкоэлектропроводного УВМ (КНМ–450М), соответственно, σ_d составляет 38,5. На 1 г УВМ (на одном слое) выделилось 13,75 г меди. На электроде из высокоэлектропроводного материала (Карбонеткалон ТК–24) с более низкой пористостью получено наименьшее количество металла, осаждаемого на единицу массы материала, и наименьшее время, требуемое для забивки электрода металлом.

Влияние направления подачи раствора

Направление подачи раствора в электрод существенно влияет на показатели процесса электроосаждения меди. При замене направления подачи раствора в электрод с тыльной на фронтальную, медь в течение всего времени электролиза осаждается со стороны подачи раствора. С ростом исходной электропроводности материала электрода от $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ (АНМ) до $4,6 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$ (ВНГ–50) уменьшается время «насыщения» электрода металлом, составляя 180 минут для АНМ и всего 90 минут для ВНГ–50. Отношение массы осадка меди к массе слоя варьируется в интервале 6–9 г на 1 г УВМ. Выход меди по току изменяется в пределах 30 – 40 %. Таким образом, электроосаждение меди на УВЭ при фронтальной подаче раствора в электрод при изученных условиях ведения процесса электролиза характеризует-

ся относительно низкими показателями, не позволяющими рекомендовать такой режим к промышленному использованию.

Влияние скорости протока раствора

Одним из важных технологических параметров, позволяющих влиять на процесс электроизвлечения металлов, например, из ванн улавливания автоматизированных линий гальванотехники, является скорость протока раствора сквозь объём электрода (или скорость циркуляции раствора между электролизером и промывной ванной). Согласно теоретическим представлениям о работе проточных объемно-пористых электродов, в зависимости от соотношения $K_m S$ и m_V (K_m – коэффициент массопереноса, S – реакционная поверхность УВЭ, m_V – объемная скорость протока раствора), электрохимический процесс локализуется со стороны подвода раствора в электрод ($K_m S \gg m_V$) или равномерно распределен по толщине электрода ($K_m S \ll m_V$). При этом предполагается, что по всему объему электрода разряд электроактивного компонента осуществляется на предельном диффузионном токе, электропроводность материала электрода много больше электропроводности раствора. К тому же не оговаривается, во сколько раз значение $K_m S$ больше или меньше m_V . Ситуации, когда $K_m S > m_V$ или $K_m S < m_V$ или их значения сравнимы, тем более, когда разряд электроактивного компонента осуществляется не на предельном диффузионном токе или выше него, не рассматриваются. Не рассматривается также влияние соотношения этих параметров на распределение процесса разряда электроактивного компонента по толщине электрода при постепенном «заращении» УВЭ металлом, т.е. в динамике, когда соотношение этих компонентов будет меняться.

Поэтому представляет практический и теоретический интерес экспериментальное изучение влияния скорости протока раствора на эффективность электроосаждения металла на УВЭ в динамике. Для исследования выбран интервал скоростей протока раствора (0,1–1,0 мл/(с·см²)), представляющий практический интерес. Исследования проводили при фиксированной плотности тока 500, 1500 и 2500 А/м² для электродов из АНМ, ВИНН–250 и ВНГ–50. Более подробно рассмотрим результаты, полученные на электродах из АНМ и ВНГ–50 при плотности тока 1500 А/м².

В табл. 3.3 приведены расчетные данные зависимости $K_m S$ от m_V для скоростей протока раствора, реализуемых в промышленности. Во всем изученном интервале для приведенных в табл. 3.1 материалов $K_m S > m_V$. Значения $K_m S$ при одной скорости протока раствора для различных материалов изменяются в узком интервале. Как было указано выше, при плотности тока 1500 А/м² и скорости протока 0,4 мл/(с·см²) на значительной части электрода ионы меди восстанавливаются на предельном диффузионном токе. Очевидно, что при скорости протока 0,1 мл/(с·см²) разряд ионов меди будет сопровождаться значительным выделением водорода, а при

1,0 мл/(с·см²) восстановление ионов меди на предельном диффузионном токе возможно на малой части электрода.

Т а б л и ц а 3.3

Зависимость $K_m S$ от линейной скорости протока раствора, определённая расчётным методом

Материал электрода	Скорость протока, мл/(с·см ²)				
	0,01	0,1	0,4	1	3
ВНГ-50	1,1	2,4	3,9	5,3	9,4
ВИНН-250	1,0	2,3	3,7	5,1	9,1
АНМ	1,2	2,6	4,3	5,9	10,4
КНМ-450М	0,9	2,1	3,5	4,8	7,1

На рис. 3.5, 3.6 представлены результаты исследования динамики распределения осадка меди по толщине электрода из материалов с низкой (рис. 3.5) и высокой (рис. 3.6) исходной электропроводностью при различных скоростях протока раствора и плотности тока 1500 А/м². Из рисунков следует, что увеличение скорости протока от 0,1 до 1,0 мл/(с·см²) приводит к изменению локализации основной части осадка меди. Аналогичный характер изменения распределения осадка меди по толщине электрода в зависимости от скорости протока раствора получен при плотностях тока 500 и 2500 А/м².

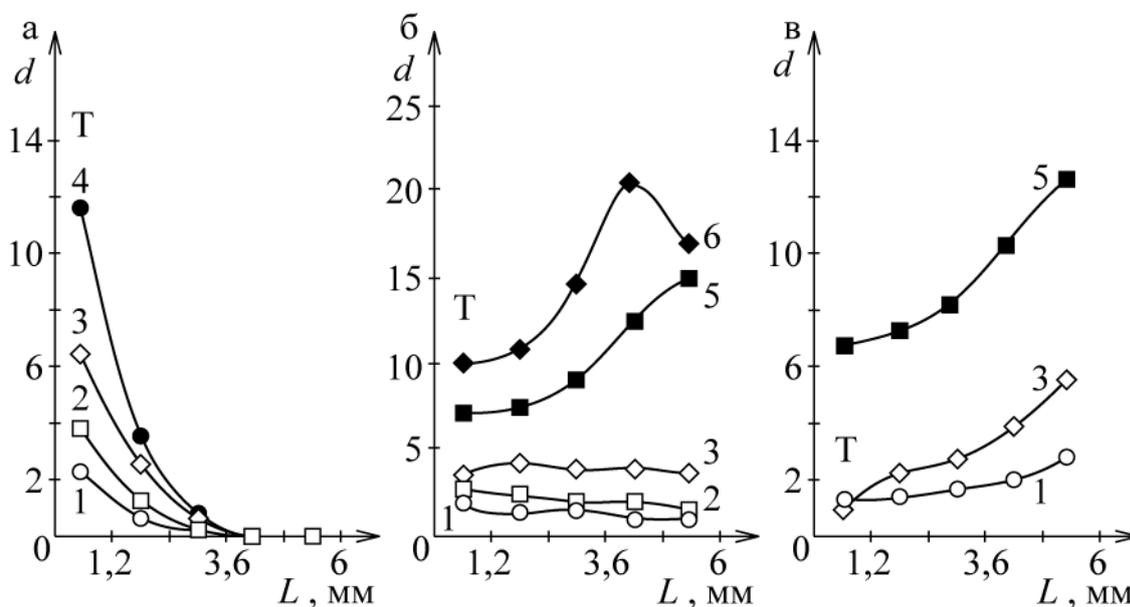


Рис. 3.5. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ (d) от толщины электрода (L , мм) при скорости протока раствора (m , мл/(с·см²)): а – 0,1; б – 0,4; в – 1,0. Время электролиза (мин): 60 (1), 120 (2), 180 (3), 360 (4), 420(5), 540 (6). Т – тыльная сторона электрода. УВМ – АНМ

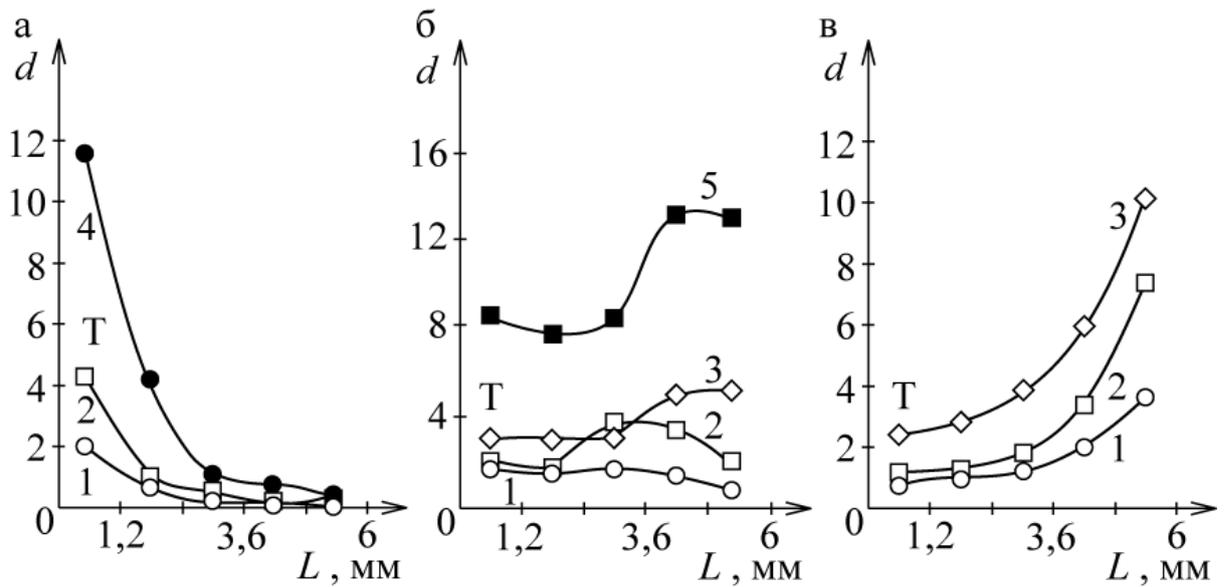


Рис. 3.6. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ (d) от толщины электрода (L , мм) при скорости протока раствора (m_v , мл/(с·см²)): а – 0,1; б – 0,4; в – 1,0. Время электролиза (мин): 60 (1), 120 (2), 180 (3), 360 (4), 420 (5). Т – тыльная сторона электрода. УВМ – ВНГ-50

Сравнение зависимостей показателей процесса электроосаждения меди от плотности тока и скорости протока раствора (рис. 3.3 и 3.7) указывает на более существенное их расхождение при различной скорости протока раствора.

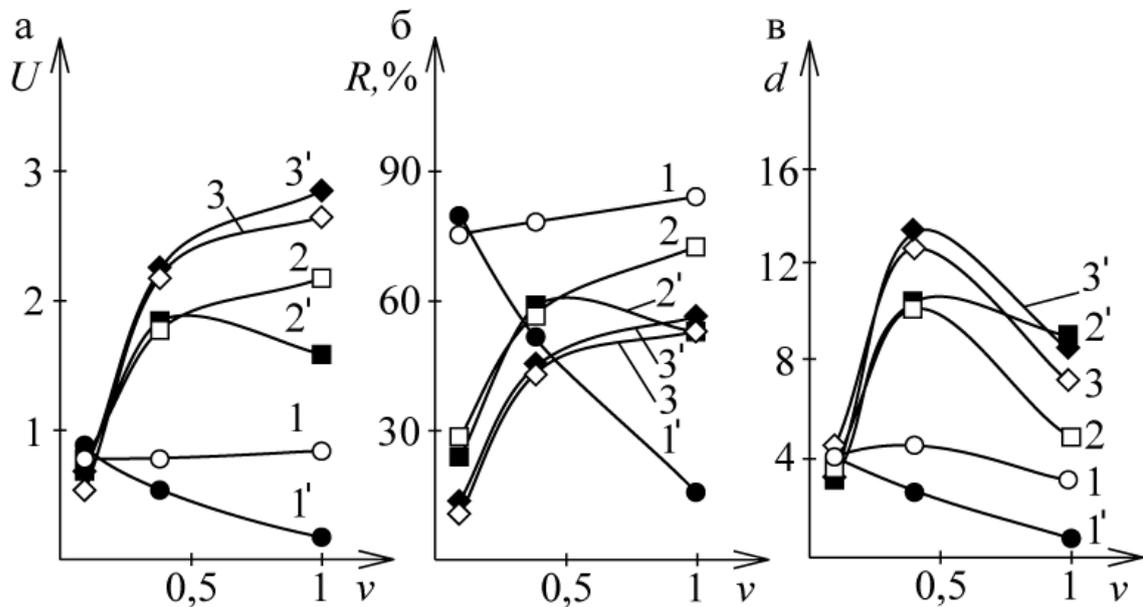


Рис. 3.7. Зависимость скорости извлечения меди (U , мг/(мин·см²)) (а), выхода меди по току (R , %) (б) и отношения массы меди к массе электрода (d) (в) от скорости протока раствора при следующих условиях: 1, 2, 3 – ВНГ – 50; 1', 2', 3' – АНМ; 1, 1' – 500 А/м²; 2, 2' – 1500 А/м²; 3, 3' – 2500 А/м²

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований показывают, что теоретические предпосылки о распределении электрохимического процесса по толщине электрода в зависимости от соотношения $K_m S$ и m_V в условиях реального электроосаждения металла на УВЭ оказались не применимы. Электроосаждение металла на УВЭ в реальных условиях не осуществляется по всему объему электрода на предельном диффузионном токе, электропроводность УВМ не превышает значительно электропроводность раствора (особенно в начальной фазе электролиза), в процессе электроосаждения металла изменяется соотношение $K_m S$ и m_V , отношение электропроводности материала электрода и раствора. Электроосаждение металла обычно сопровождается параллельно протекающими реакциями восстановления кислорода и ионов водорода. Вероятно, совокупность этих причин обуславливает расхождение между результатами экспериментальных исследований и теоретическими прогнозами.

Таким образом, изучена динамика электролитического извлечения меди из сернокислого электролита состава (г/л): Cu 0,16, H₂SO₄ 25, (NH₄)₂SO₄ 80 на углеродные волокнистые электроды (УВЭ) с постоянной электропроводностью по толщине электрода в зависимости от исходной электропроводности электрода ($(0,46-1,8) \cdot 10^{-6}$ См/см), плотности тока (500–2500 А/м²), скорости подачи раствора (0,1–1,0 мл/(с·см²)) в электрод применительно к технологии извлечения меди из ванны улавливания автоматизированной линии гальванотехники.

Установлено, что в ходе электроосаждения профиль осадка меди по толщине электрода, характерный для каждого набора условий электролиза и вида УВЭ, меняется. Это приводит к изменению параметров, характеризующих процесс электроосаждения меди (выход меди по току, скорость её осаждения, равномерность распределения по толщине электрода, удельная масса меди, осаждаемая на УВЭ). Основное влияние на динамику распределения осадка по толщине электрода и показатели процесса электроосаждения при изученных условиях электролиза оказывают скорость потока раствора и плотность тока, исходная электропроводность УВМ влияет в меньшей степени. Наиболее заметно её влияние проявляется при малых значениях времени электролиза и низких плотностях тока.

Используя изоэлектропроводные электроды из углеродных волокнистых материалов и изменяя условия электролиза, можно извлекать медь с высоким выходом по току и скоростью осаждения, обеспечивающие поддержание концентрации ионов меди в ванне-улавливания на низком постоянном уровне. Фактически всё количество меди, переносимое деталями в ванну-улавливания, извлекается электролизом, что обеспечивает резкое снижение нагрузки на последующих стадиях очистки сточных вод от токсичных ионов.

Установлено, что в процессе электроосаждения меди для всех изученных УВМ происходит перераспределение осадка меди по толщине электрода. В результате этого показатели, характеризующие процесс: выход меди по току (R , %), скорость ее осаждения (U , мг/мин·см²), максимальная масса меди, отнесенная к массе УВМ для одного слоя и электрода в целом (d), среднее квадратическое отклонение, характеризующее равномерность распределения осадка меди по толщине электрода (σ_d), – в процессе электролиза изменяются.

Интегральные показатели, характеризующие процесс электроосаждения меди для изученных УВМ, представлены в табл. 3.2. Видно, что показатели процесса электроосаждения меди на электроды с постоянной исходной электропроводностью по толщине электрода зависят от вида УВМ, т.е. от его свойств. Причем наиболее существенное различие выявлено в равномерности распределения осадка металла по толщине электрода, что отражается в количестве меди, выделившейся на единицу массы УВМ как для одного слоя электрода, так и для электрода в целом, а также в значениях σ_d .

3.2. Динамика совместного электроосаждения золота и серебра на электроды с постоянной исходной электропроводностью

3.2.1. Изменение отношения исходных концентраций металлов в растворе

Как было показано в разд. 2, теоретические исследования закономерностей функционирования проточных трехмерных электродов (ПТЭ) предполагают изучение распределения электрохимического процесса по толщине электрода в зависимости от исходных свойств системы электрод – раствор, условий электролиза, конструкции электродной системы [2–4, 6–20, 35–37]. При этом о распределении электрохимического процесса судят на основании распределения потенциала по толщине электрода, от которого зависит распределение поляризации парциальных электрохимических реакций, локальных плотностей тока, массы металла, выделившегося на отдельных участках электрода. Графики распределения по толщине электрода последних двух параметров: массы выделившегося металла и локальных плотностей тока, – как правило, аналогичны [19, 37].

Приведенные на рис. 3.8 графики изменения потенциала по толщине электрода характеризуются минимумом в средней части электрода, показывают, что происходит изменение потенциала по всей толщине электрода. Поэтому наряду с указанными параметрами процесса осаждения металла на ПТЭ будем характеризовать значениями потенциалов тыльной (E_T), фронтальной (E_F) и средней (E_{\min}) частей электрода.

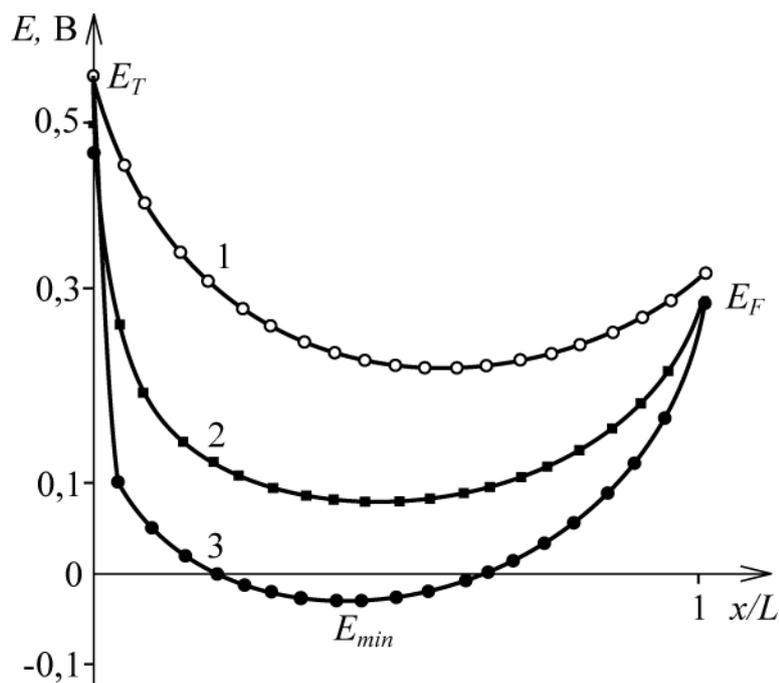


Рис. 3.8. Распределение потенциала по толщине электрода в зависимости от толщины электрода (см): 1 – 0,25; 2 – 1,0; 3 – 2,0.
 $\kappa_T = 0,02$ См/см; $[Au] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[Ag] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Для изучения закономерностей электроосаждения золота и серебра на ПТЭ в динамике, т.е. в процессе электролиза, использовали метод физико-математического моделирования с применением приведенных выше физико-математических моделей, позволяющих изучать электроосаждение одновременно двух и более металлов, ионов водорода и молекулярного кислорода с учетом изменения электропроводности электродного материала по мере осаждения металлов [19, 28, 29, 34, 37].

Промышленные растворы гидрометаллургических производств благородных, редких и цветных металлов являются сложными по составу. Наряду с ионами основного добываемого металла, в них содержатся ионы сопутствующих металлов. Кроме того, низкая концентрация ионов металлов в растворе обуславливает вероятность существенного влияния на процесс электровосстановления металлов реакции восстановления кислорода. Таким образом, наряду с восстановлением ионов основного и сопутствующих металлов, катодный процесс сопровождается восстановлением кислорода и ионов водорода. Поэтому вопрос исследования закономерностей работы ПТЭ при совместном электролитическом осаждении двух металлов, водорода и молекулярного кислорода важен как с позиций теоретического исследования закономерностей функционирования ПТЭ, так и при использовании углеродных волокнистых электродов (УВЭ) для решения различных практических задач. Сложность решения этой задачи обуслов-

лена большим числом переменных, влияющих на процесс электролиза, а также изменением исходных параметров системы электрод – раствор в процессе осаждения металла или сплава. Пути решения этой задачи с использованием методов физико-математического моделирования рассмотрены в ряде наших публикаций [19, 37]. Ниже приведены результаты исследования закономерностей процессов осаждения золота и серебра при их совместном присутствии в серноокислом тиомочевинном растворе с использованием этих методов.

Рассмотрим систему, в которой концентрация ионов более электроположительного металла (золота) меньше концентрации ионов менее положительного металла (серебра). Такая ситуация является типичной для большинства реальных систем в гидрометаллургии золота, поэтому ее изучение представляет теоретический и практический интерес. Случай, когда концентрация ионов электроположительного металла, подлежащего извлечению, больше, чем концентрация ионов электроотрицательного, встречается реже, поэтому его рассмотрим фрагментно, так как можно предположить, что работа электрода в значительной мере будет определяться процессом восстановления электроположительного металла.

В большой части работ, посвященных изучению закономерностей функционирования ПТЭ при осаждении одного металла, рассматривается, в основном, зависимость кратности извлечения металла от условий электролиза. В то же время эффективность работы ПТЭ, особенно УВЭ, будет определяться и равномерностью распределения металла по объему электрода. Однако в литературе этому вопросу уделено недостаточно внимания. Два этих параметра необходимо рассматривать во взаимосвязи. Поэтому при изучении закономерностей работы УВЭ будем одновременно анализировать как изменение концентрации ионов металла при прохождении раствора сквозь электрод в течение электролиза, так и его распределение по толщине электрода, так как оба эти показателя должны зависеть от распределения потенциала и локальных плотностей тока в объеме электрода [19, 37].

Рассмотрим особенности совместного разряда ионов золота и серебра из серноокислых тиомочевинных растворов при изменении концентрации одного из металлов, а также изменение показателей процесса электролиза при осаждении металлов для случая тыльной подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом. Состав раствора (моль/л): золото – $(0,5-5,0) \cdot 10^{-7}$, серебро – $1,0-10^{-6}$, тиомочевина – 1,05, серная кислота – 0,25; удельная электропроводность – 0,1 См/см, реакционная поверхность – $260 \text{ см}^2/\text{см}^3$, пористость – 0,92; толщина электрода – 2,0 см. Кинетические параметры: $D_{\text{Au}} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{\text{Ag}} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $j_0^{\text{Au}} - 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$; $j_0^{\text{Ag}} - 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$; $j_0^{\text{H}} - 10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$; $\alpha_{\text{Au}} = \alpha^{\text{Ag}} = \alpha_{\text{H}} = 0,5$; $z_{\text{Au}} = z^{\text{Ag}} = z_{\text{H}} - 1$; $E_{\text{Au}}^0 - 0,118 \text{ В}$; $E_{\text{Ag}}^0 - (-0,07) \text{ В}$ [37].

Первый случай. Концентрация ионов золота – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация ионов серебра изменяется от нуля до одного моля на литр. Расчеты проводили при следующих условиях: толщина электрода – 2,0 см, габаритная плотность тока – $0,2 \text{ A/cm}^2$, электропроводность электродного материала – $0,10 \text{ См/см}$, скорость протока раствора – $0,55 \text{ см/с}$.

Из рис. 3.9 видно, что с ростом концентрации серебра происходит изменение потенциала различных участков электрода и поляризации выделения металлов на этих участках, а также локальных плотностей тока по золоту и водороду (рис. 3.10, 3.11).

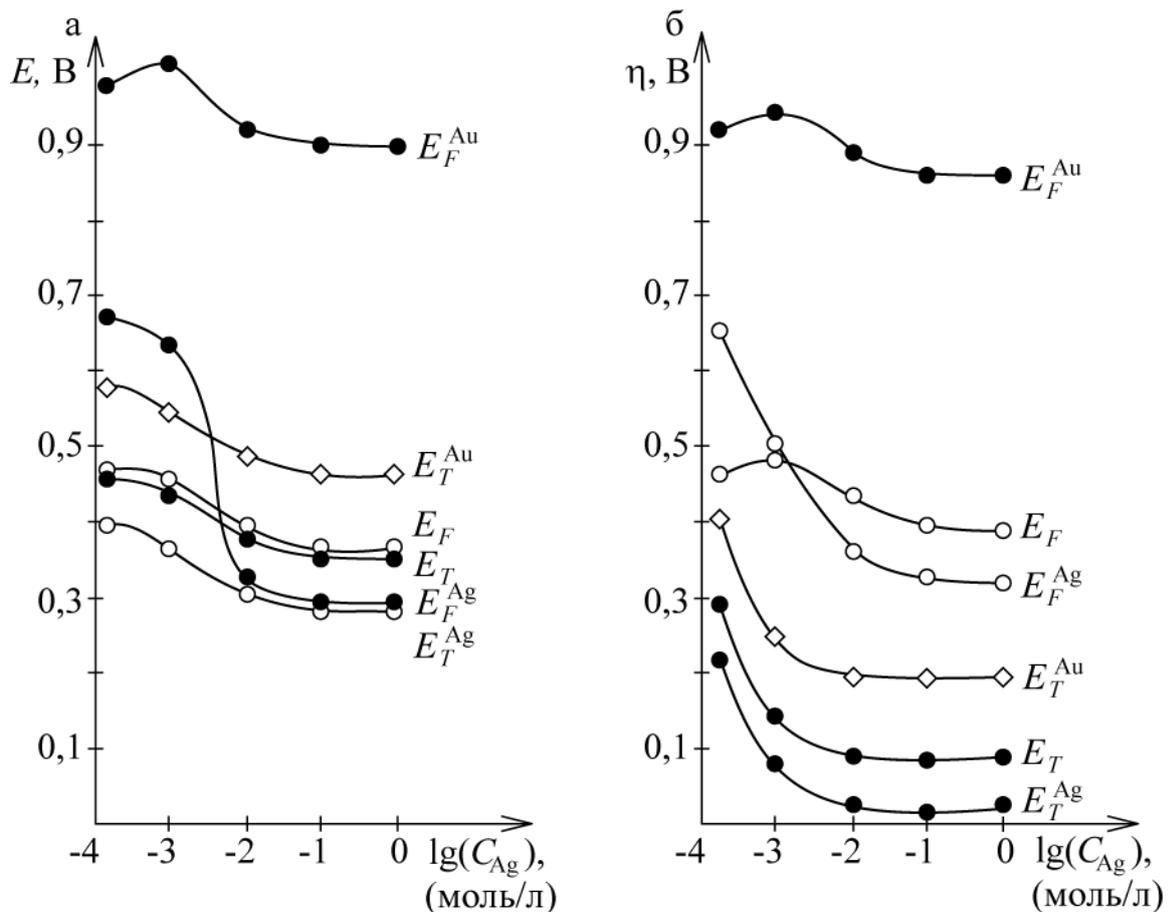


Рис. 3.9. Зависимость потенциала электрода (а), поляризации (б) процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода от исходной концентрации серебра:

а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза.

$J - 0,2 \text{ A/cm}^2$; $L - 2,0 \text{ см}$; $[\text{Au}] - 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

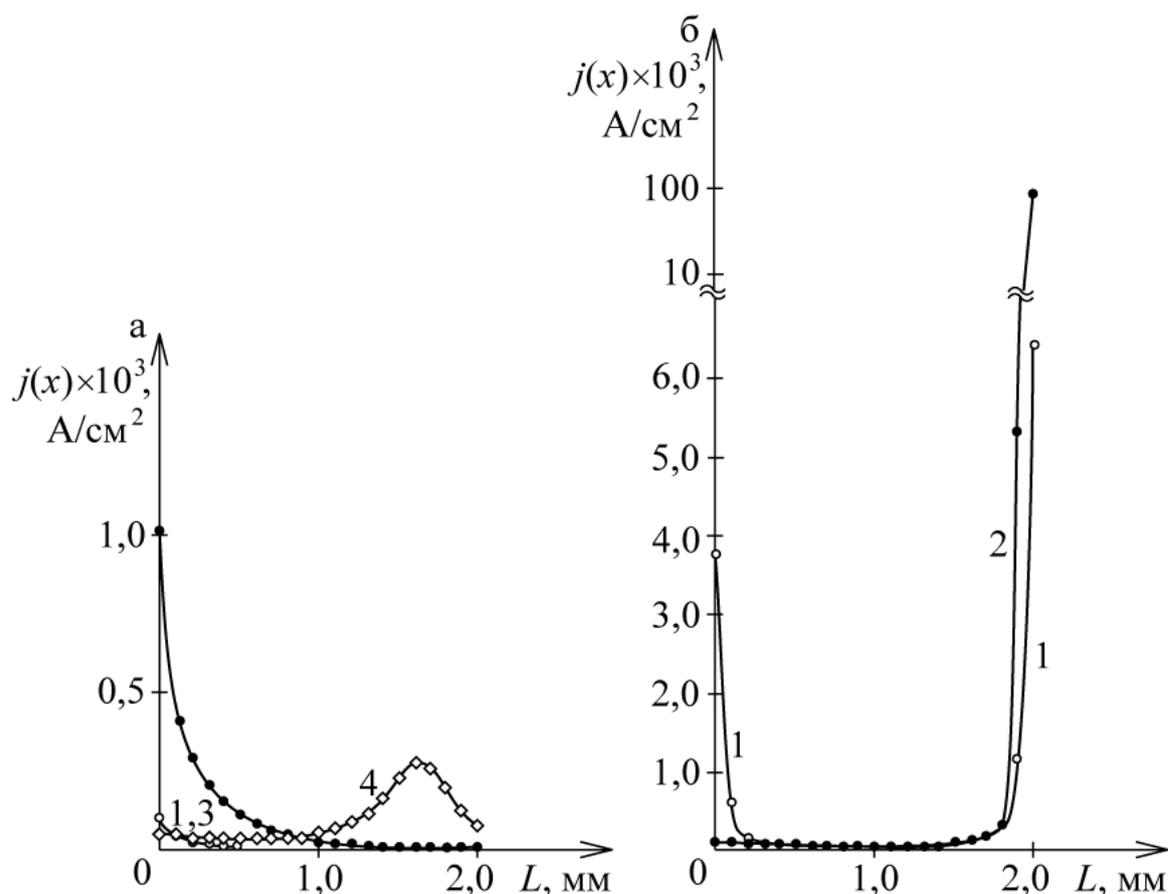


Рис. 3.10. Распределение локальных плотностей токов золота и серебра (а), водорода (б); а – 1, 3 – золото; 2, 4 – серебро; время электролиза: 1, 2 – начальная фаза; 3, 4 – 60 мин; б – время электролиза: 1 – начальная фаза; 2 – 60 мин. Концентрация золота $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, серебра 10^{-3} моль/л

Если рассмотреть начальный период электролиза, то существенного изменения в степени извлечения золота от концентрации ионов серебра не происходит, так как золото практически по всему объему выделяется на предельном токе. В то же время по мере осаждения металлов (с ростом концентрации серебра) происходит уменьшение степени извлечения золота; золото перестает осаждаться по всему объему электрода на предельном токе. Значительные изменения при этом претерпевают профили тока по серебру и водороду (см. рис. 3.9, 3.10). С ростом концентрации ионов серебра доля тока, приходящегося на водород, уменьшается, причем по мере осаждения металлов эта разница становится более существенной. За счет осаждения серебра поляризация и процесс восстановления ионов водорода смещаются к фронтальной стороне. По мере осаждения металлов в процессе электролиза это неравномерное распределение, а, следовательно, и распределение парциальных реакций (рис. 3.10, 3.11) усиливаются.

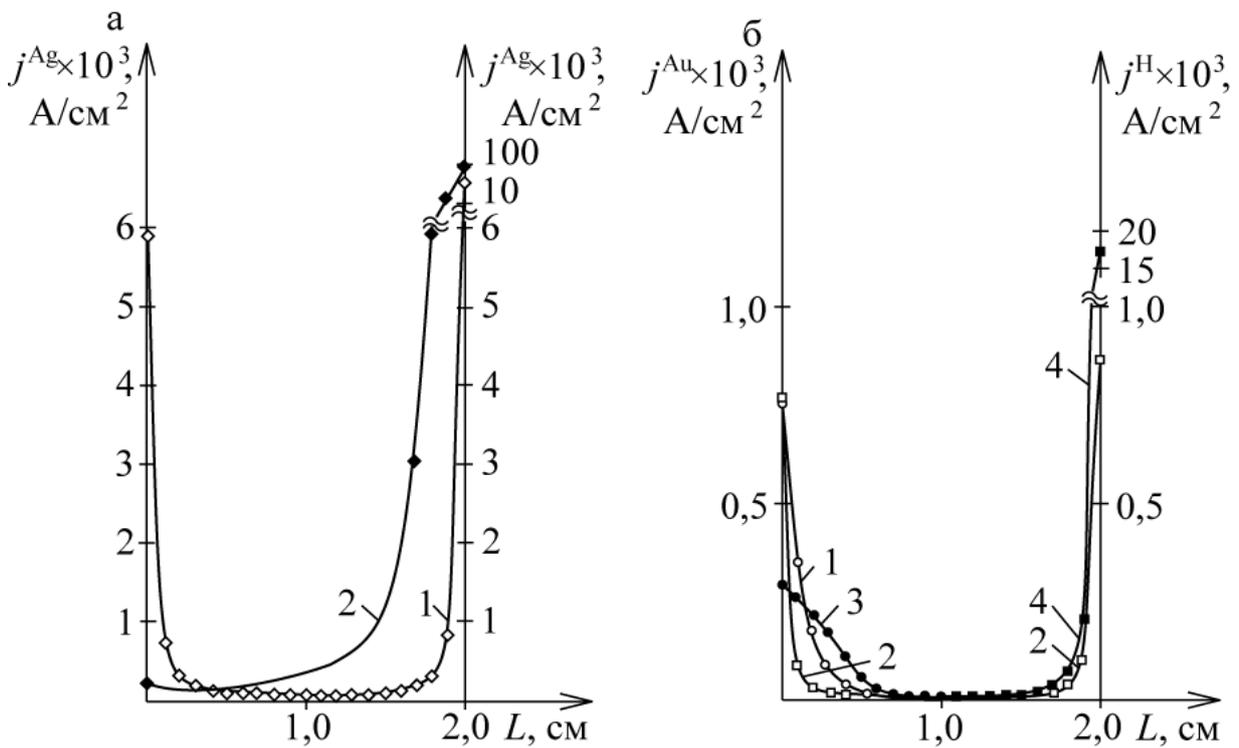


Рис. 3.11. Распределение локальных плотностей токов серебра (а), золота и водорода (б): а – 1 – начальная фаза электролиза; 2 – время электролиза 60 мин; б – 1, 3 – золото; 2, 4 – водород; 1, 2 – начальная фаза электролиза; 3, 4 – время электролиза 60 мин. Концентрация золота $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, серебра 1,0 моль/л

Следует отметить, что с ростом концентрации ионов серебра по мере его осаждения уменьшается доля электрода, работающего на предельном токе по золоту. При этом значительно изменяется распределение профилей поляризации металлов и локальных плотностей токов. Если при малых концентрациях серебра в начале электролиза (первые десять минут) золото и серебро осаждаются в основном у токоподвода (рис. 3.10), то с увеличением концентрации ионов серебра происходит значительное перераспределение металлов. Золото неизменно, в основном, осаждается у токоподвода, хотя и происходит его некоторое перераспределение в объеме электрода, серебро осаждается по краям электрода (рис. 3.12). Наиболее равномерное распределение металлов наблюдается при концентрации ионов серебра 10^{-3} моль/л.

В т о р о й с л у ч а й . Рассмотрим, как изменение концентрации ионов первого металла (золота) повлияет на показатели процесса в целом и на процесс осаждения второго металла.

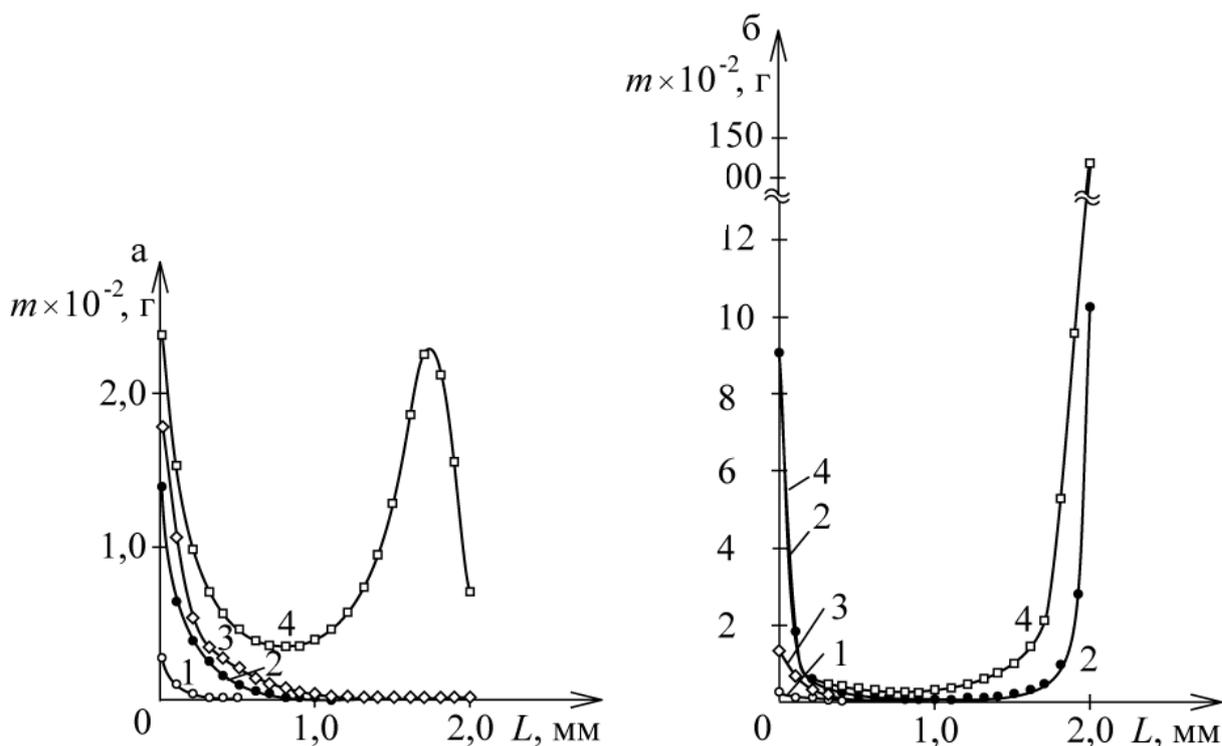


Рис. 3.12. Распределение золота и серебра по толщине электрода от времени электролиза (мин): 1, 2 – 10, 3, 4 – 60; а – 1, 2 – золото, 3, 4 – серебро, $[Ag] = 10^{-3}$ моль/л; б – 1, 3 – золото; 2, 4 – серебро, $[Ag] = 1,0$ моль/л; $[Au] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $J = 0,2$ А/см², $L = 2,0$ см

Увеличение концентрации ионов золота в растворе, как видно из рис. 3.13, снижает не только извлечение золота, что и следовало ожидать, но и извлечение серебра. Причем по мере осаждения золота с увеличением его исходной концентрации извлечение серебра несколько возрастает, извлечение золота по мере осаждения практически не меняется. С ростом концентрации ионов золота в растворе снижается поляризация выделения обоих металлов (рис. 3.14), при этом электрохимические процессы вытесняются на края электрода.

При малых концентрациях золота за счет выделения обоих металлов на токе, близком к предельному, в начальный период электролиза они осаждаются у токоподвода (рис. 3.15). Затем по мере осаждения металлов вследствие изменения электропроводности электрода происходит перераспределение профилей поляризации (рис. 3.14) и локальных плотностей тока, поэтому процессы восстановления ионов водорода и серебра смещаются к фронтальной стороне (рис. 3.15).

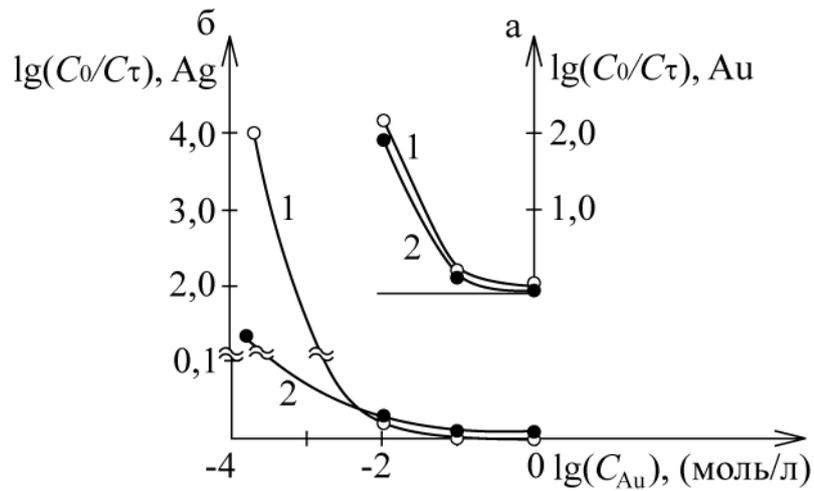


Рис. 3.13. Зависимость извлечения золота (а) и серебра (б) от исходной концентрации золота: 1 – начальный момент электролиза; 2 – 60 мин. $J - 0,2 \text{ A/см}^2$; $L - 2,0 \text{ см}$; $[\text{Ag}] - 10^{-3} \text{ моль/л}$

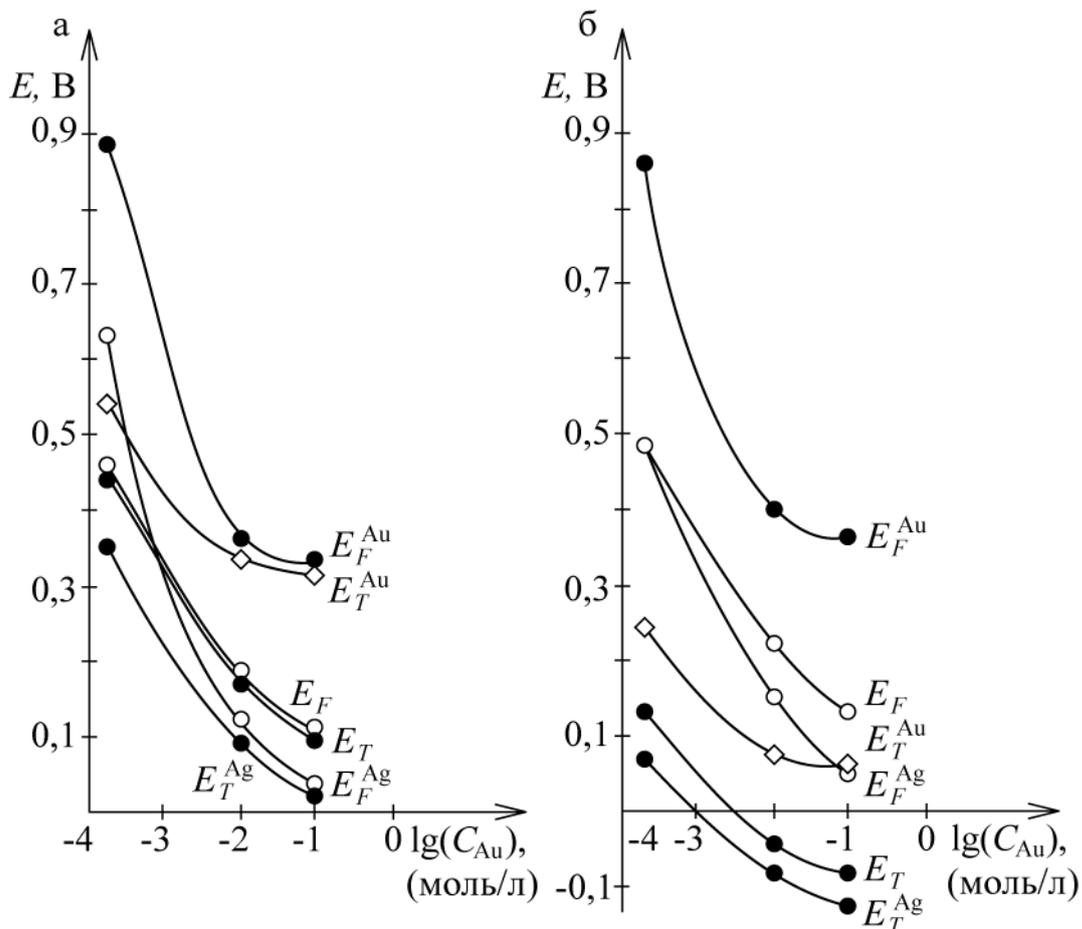


Рис. 3.14. Зависимость потенциала электрода, поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода от исходной концентрации золота: а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза. $J - 0,2 \text{ A/см}^2$; $L - 2,0 \text{ см}$; $[\text{Ag}] - 10^{-3} \text{ моль/л}$

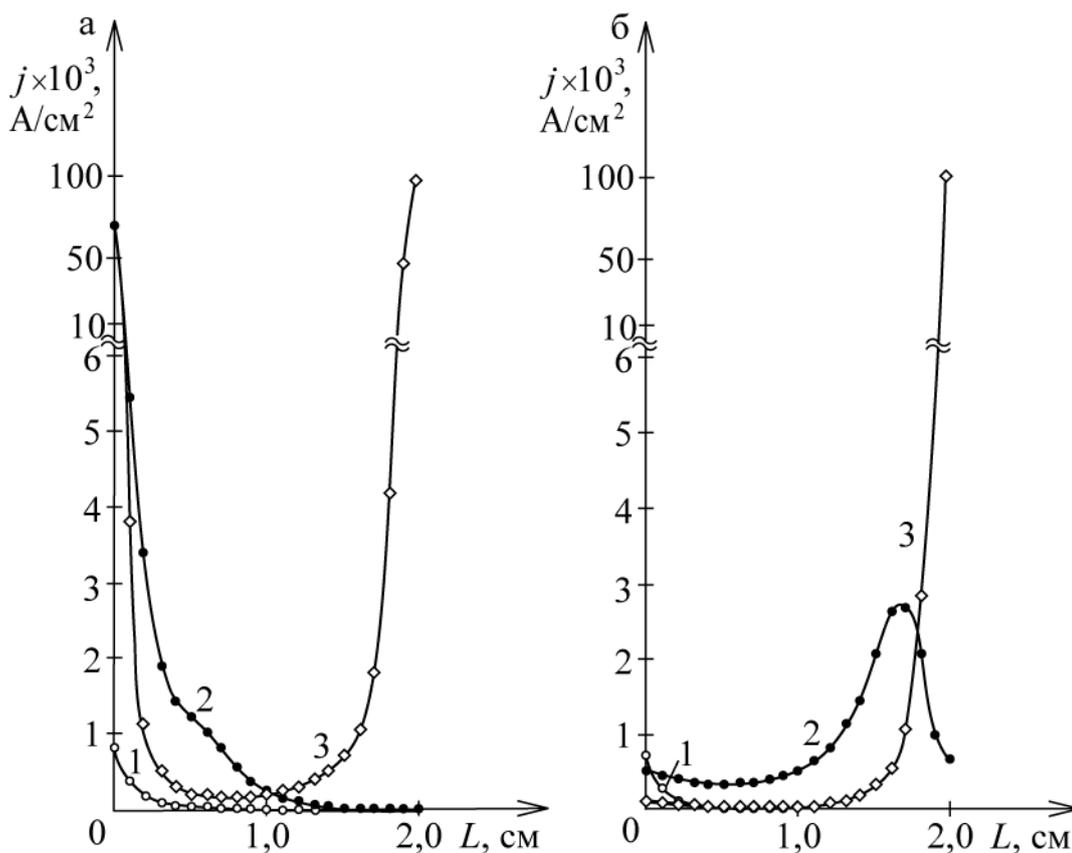


Рис. 3.15. Распределение локальных плотностей токов по толщине электрода:
 1 – золото, 2 – серебро, 3 – водород:
 а – начальная фаза электролиза; б – 60 мин.
 $[Au] - 1,0$ моль/л, $[Ag] - 10^{-3}$ моль/л

Для больших исходных концентраций ионов золота первичное распределение профилей поляризации характеризует симметричное распределение локальных плотностей токов золота, серебра и водорода (рис. 3.16).

Причем золото осаждается по всему объему электрода, даже при его концентрации один моль на литр, в то время как серебро и водород выделяются только на краях электрода, что хорошо подтверждает распределение металлов в первые десять минут электролиза (рис. 3.16). В процессе осаждения металлов происходит смещение электрохимических процессов к фронтальной стороне электрода. Золото, как и в начале электролиза, выделяется по всему объему электрода, но преимущественно у фронтальной стороны. Серебро и водород полностью смещаются к фронтальной стороне. При концентрации ионов золота больше 10^{-2} моль/л со стороны токоподвода серебро не осаждается (рис. 3.17) вследствие перераспределения профилей поляризации и локальных токов.

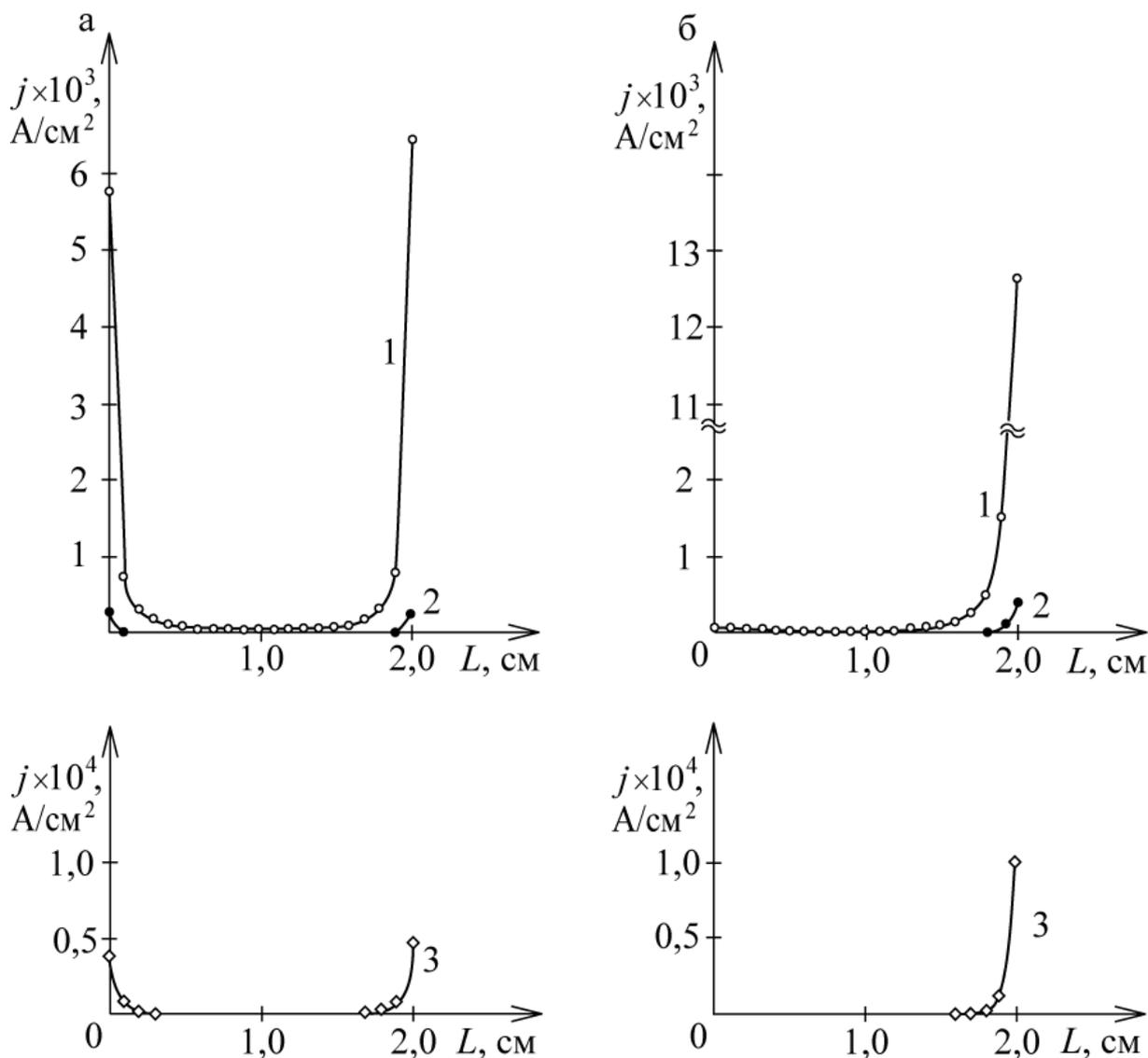


Рис. 3.16. Распределение локальных плотностей токов по толщине электрода: 1 – золото, 2 – серебро, 3 – водород: а – начальная фаза электролиза; б – время электролиза 60 мин. $[\text{Au}] - 1,0$ моль/л, $[\text{Ag}] - 10^{-3}$ моль/л

Таким образом, показано, что с ростом концентрации ионов более электроположительного металла происходит ухудшение распределения профилей поляризации и локальных плотностей тока по этому металлу. Однако даже при его концентрации один моль на литр при выбранных условиях электролиза металл выделяется по всей толщине электрода.

Установлен интересный факт, что по мере увеличения концентрации ионов электроположительного металла в процессе электролиза происходит вытеснение более электроотрицательных процессов на края электрода и в предельном случае на фронтальную сторону электрода.

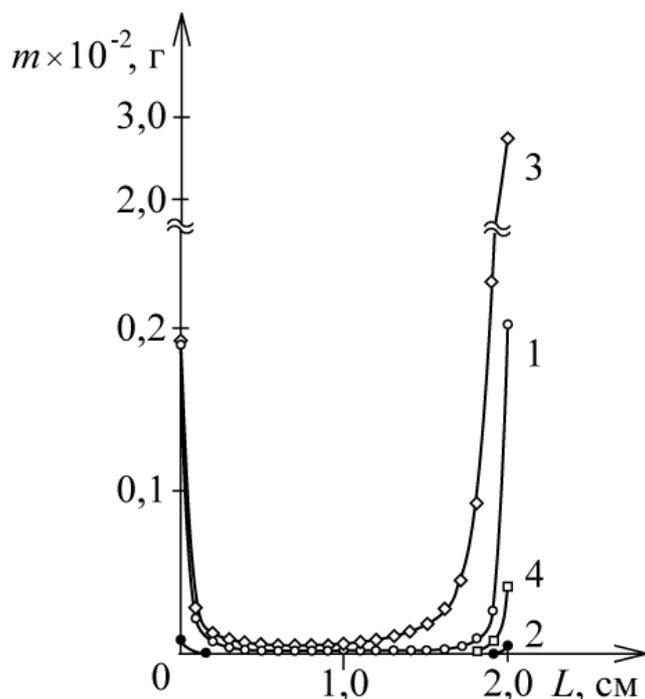


Рис. 3.17. Распределение золота (1, 3) и серебра (2, 4) по толщине электрода от времени электролиза (мин): 1, 2 – 10; 3, 4 – 60.
 $J = 0,2 \text{ A/cm}^2$, $L = 2, \text{ см}$; $[\text{Au}] = 1,0 \text{ моль/л}$, $[\text{Ag}] = 10^{-3} \text{ моль/л}$

Показано также, что при совместном осаждении двух металлов, отличающихся равновесными потенциалами, изменение концентрации одного из них при неизменной концентрации другого оказывает влияние как на распределение процессов восстановления ионов этих металлов, так и ионов водорода, и, следовательно, на извлечение металлов. Равномерность распределения осаждающихся металлов по объему электрода зависит от возможности разряда ионов одного или обоих металлов на предельном токе. Наиболее благоприятная ситуация, когда первый металл разряжается по всему объему электрода на предельном токе, а второй частично или вообще не разряжается на предельном токе и его концентрация выше концентрации первого металла.

3.2.2. Влияние скорости протока раствора

Одним из важных параметров электролиза, как было показано выше, является скорость протока раствора. Рассмотрим ее влияние на распределение электрохимического процесса по объему электрода. Расчеты проводились для электродов с удельной электропроводностью $0,005 \text{ См/см}$ при габаритной плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$ и скорости протока раствора ($0,1\text{--}10,0 \text{ см/с}$).

Поскольку с ростом толщины электрода изменения в его работе, обусловленные профилем поляризации, проявляются наиболее ярко, то для численных и экспериментальных исследований был выбран электрод тол-

щиной два сантиметра. Для сравнения проводились также расчеты для электродов меньшей толщины (0,2 см), для которых предполагается более равномерное распределение процесса по объему электрода.

Анализ полученных данных показывает, что для электродов обеих толщин с ростом скорости потока раствора степень извлечения металлов падает (рис. 3.18). Для тонкого электрода при малых скоростях потока раствора осаждение металлов происходит у токоподвода, и оба металла разряжаются на предельном токе. С увеличением скорости потока раствора происходит перераспределение профилей поляризации (рис. 3.19) и изменение распределения металла по толщине электрода. При достаточно высоких скоростях потока раствора золото распределяется равномерно по объему электрода, выделение серебра смещается на фронтальную сторону электрода (рис. 3.20), причем это перераспределение усиливается в процессе электролиза.

По мере осаждения металлов с ростом скорости потока раствора происходит также смещение на фронтальную сторону процесса выделения водорода. Эти изменения обусловлены изменением профилей поляризации металлов по толщине электрода в процессе их осаждения. Если в начале электролиза наиболее нагружена часть электрода у токоподвода, то по мере осаждения металлов наиболее высокая поляризация будет характеризовать фронтальную сторону электрода (рис. 3.20).

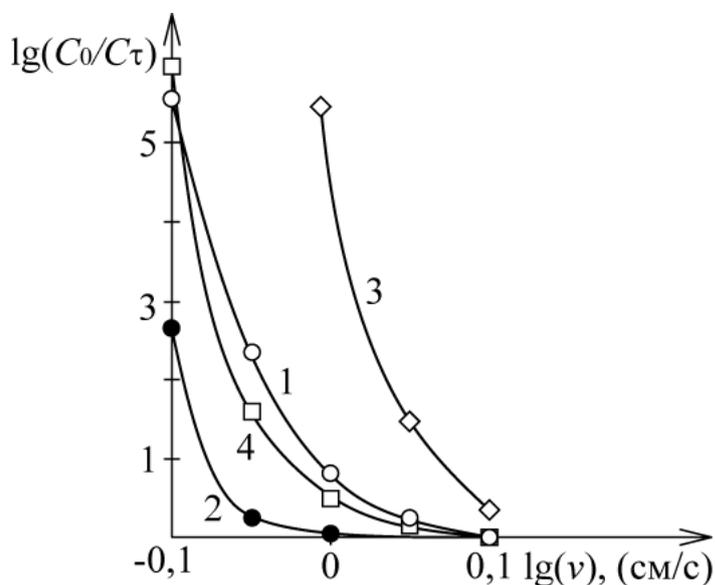


Рис. 3.18. Зависимость извлечения золота (1, 3) и серебра (2, 4) от скорости потока раствора, время электролиза:
 1, 2 — начальный момент, 3, 4 — 60 мин;
 $\kappa_T = 0,005$ См/см, $J = 0,2$ А/см², $L = 2,0$ см

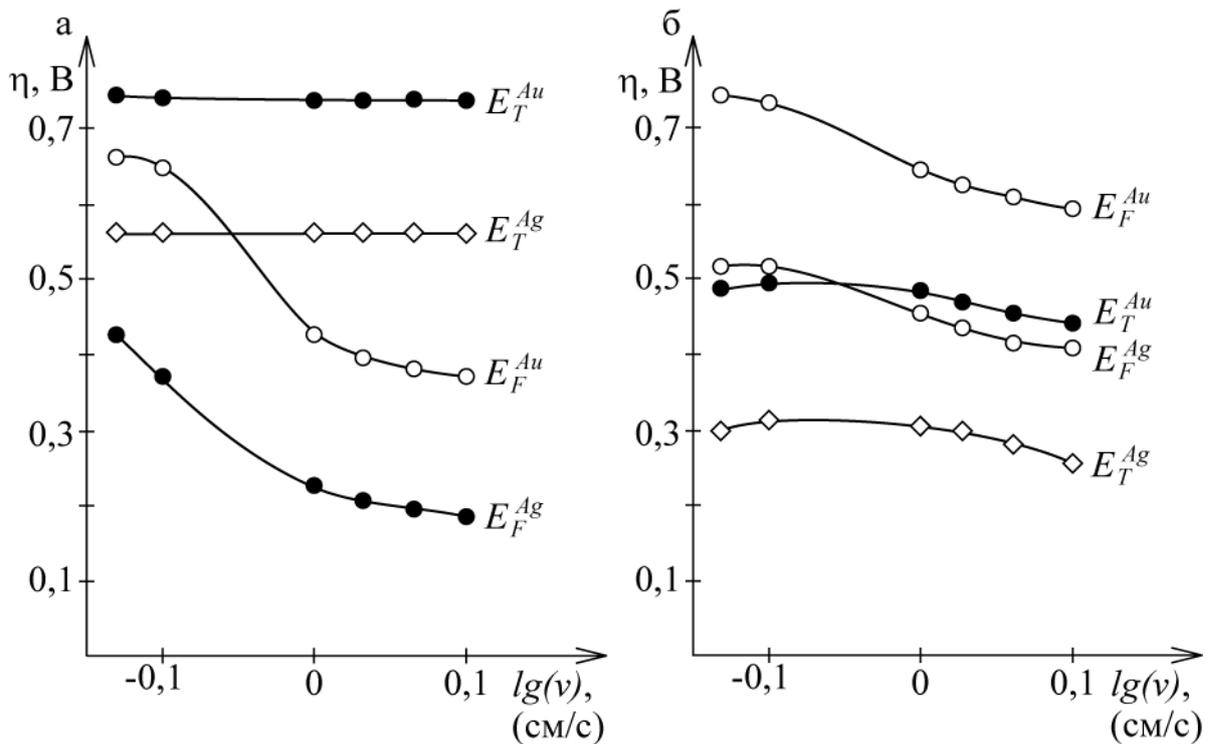


Рис. 3.19. Зависимость поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода от скорости протока электролита:

а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза.

$J - 0,2 \text{ A/cm}^2$; $L - 0,2 \text{ см}$; $\kappa_T - 0,005 \text{ См/см}$

Для электрода толщиной 2,0 см наблюдается несколько иная картина. Здесь, видимо, уместно помимо изменения потенциалов тыльной и фронтальной сторон электрода привести значения поляризации в минимальной точке профиля поляризации. Это связано с тем, что из данных по значениям E_T и E_F не всегда можно определить масштаб перераспределения процесса по объему электрода, и не видно, как осуществляется распределение поляризации по объему электрода в случае наличия «анодных» зон. Поэтому нужно иметь информацию об изменении поляризации, как минимум, в трех точках электрода (рис. 3.21).

В соответствии с первичным распределением профилей поляризации при всех скоростях протока растворов имеются участки электрода, на которых не фиксируется протекание катодных (для данной системы) процессов восстановления ионов металлов и водорода (рис. 3.21). Протяженность этих областей уменьшается с уменьшением скорости протока раствора, при этом наблюдается наиболее равномерное распределение поляризации. Для скоростей протока раствора меньше 1,0 см/с по мере осаждения металлов «анодные» зоны пропадают. При более высоких скоростях протока раствора по истечении одного часа электролиза остаются участки, на которых не восстанавливаются ионы серебра и водорода. Это, очевидно, обусловлено очень неравномерным распределением профилей поляризации,

которые существенно не улучшают общую картину процесса по мере осаждения металлов. Причем в течение электролиза процессы восстановления ионов серебра и водорода смещаются на фронтальную сторону.

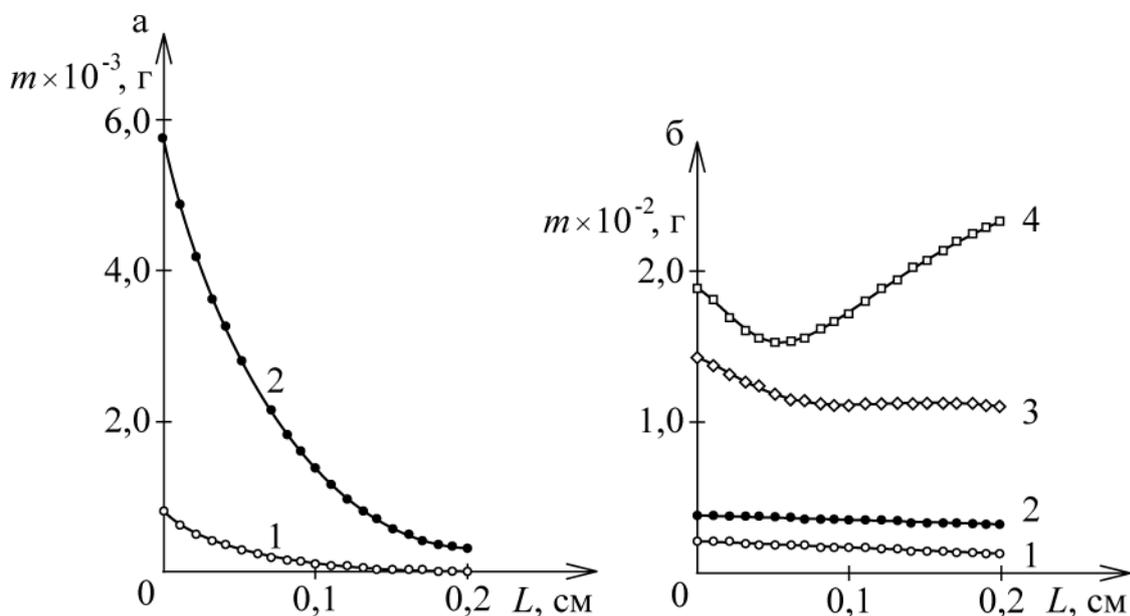


Рис. 3.20. Распределение золота и серебра по толщине электрода при времени электролиза 60 мин и различной скорости протока раствора:
 а – $U = 0,1$ см/с. 1 – Au, 2 – Ag; б – 1, 3 – 2,0 см/с; 3, 4 – 10,0 см/с.
 1, 2 – Au, 3, 4 – Ag. $\kappa_T = 0,005$ См/см. $[Au] = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[Ag] = 10^{-3}$ моль/л.
 $J = 0,2$ А/см², $L = 0,2$ см

Очевидно, что значения скоростей протока раствора, при которых наблюдаются «анодные» зоны, будут зависеть от соотношения электропроводностей раствора и электрода. Как и для тонких электродов, с ростом скорости протока раствора происходит смещение процесса выделения серебра к фронтальной стороне, однако для электрода толщиной 2,0 см это проявляется более четко (рис. 3.21).

Указанные перераспределения металлов могут привести к тому, что у тыльной стороны электрода катодный осадок будет состоять преимущественно из золота (т.е. более электроположительного металла), у фронтальной – преимущественно из серебра. Возможность образования неравномерного по составу сплава по толщине электрода неоднократно наблюдалась нами при осаждении золота и серебра из сернокислых тиомочевинных растворов, а также золота, серебра и меди из цианистых растворов, как при проведении лабораторных исследований, так в условиях промышленной эксплуатации технологии электроизвлечения золота и серебра из сернокислых тиомочевинных элюатов. Для электрода толщиной 2 см, очевидно, вследствие омических потерь, металлы осаждаются преимущественно у токоподвода и с фронтальной стороны, что и приводит в процессе элек-

тролиза к смещению осаждения металлов к фронтальной стороне, причем в этом месте, в основном, осаждается серебро, концентрация которого значительно выше, чем золота, разряжающегося на предельном токе раньше серебра на входе в электрод, т.е. у токоподвода.

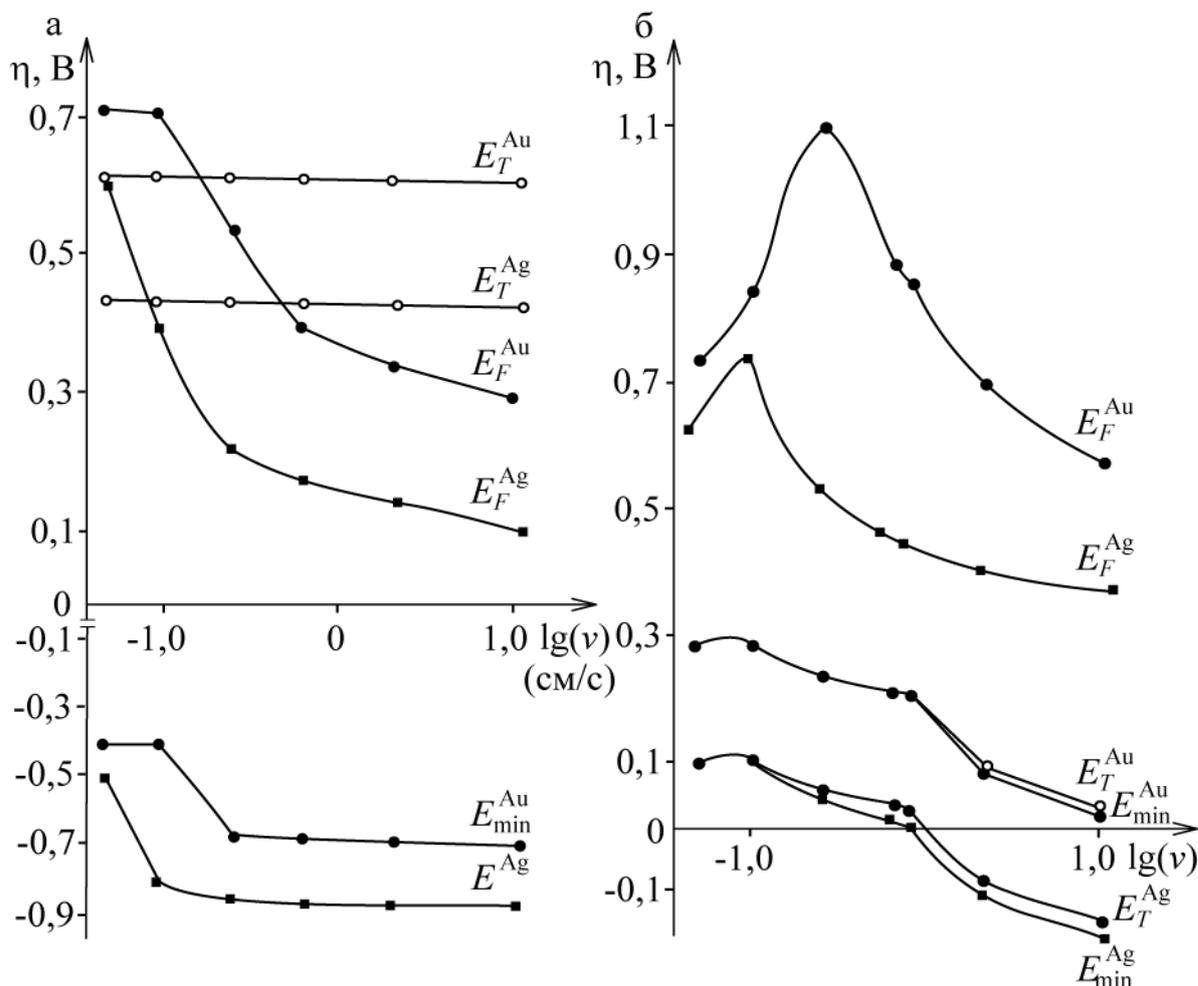


Рис. 3.21. Зависимость поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода и минимума поляризации (E_{min}^{Au} , E_{min}^{Ag}) от скорости потока раствора:

а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза.

$J = 0,2 \text{ A/cm}^2$; $L = 2,0 \text{ см}$; $\kappa_T = 0,005 \text{ См/см}$

3.2.3. Влияние толщины электрода

Поскольку изменением толщины электрода можно регулировать реакционную поверхность, а задача нахождения оптимальной толщины электрода является одной из основных при определении технологических параметров процесса, то рассмотрим, как изменение толщины электрода по-

влияет на распределение электрохимического процесса по объему электрода и на параметры процесса. Расчеты проводили на растворе указанного выше состава при следующих условиях: габаритная плотность тока $0,2 \text{ A/cm}^2$, скорость протока раствора $0,55 \text{ см/с}$, электропроводность электродного материала $0,1 \text{ См/см}$.

Рассмотрение распределения электрохимических процессов по объему электрода показало, что на электродах малых толщин, несмотря на то, что оба металла выделяются на предельном токе, распределение их достаточно равномерное, однако степень извлечения металлов низкая (рис. 3.22).

С ростом толщины электрода возрастает поверхность, а следовательно, возрастает и производительность. Однако это возрастание, как видно из рис. 3.22, ограничивается определенной толщиной электрода, дальнейшее увеличение которой снижает извлечение металла. Причем распределение металла по толщине электрода постепенно ухудшается, а при толщинах больших, чем соответствующее максимальному извлечению металла, осаждение металлов в значительной степени происходит на краях электрода (рис. 3.23). Видимо, за счет возрастающих омических потерь и перераспределения потенциалов эффективно работающая толщина электрода уменьшается.

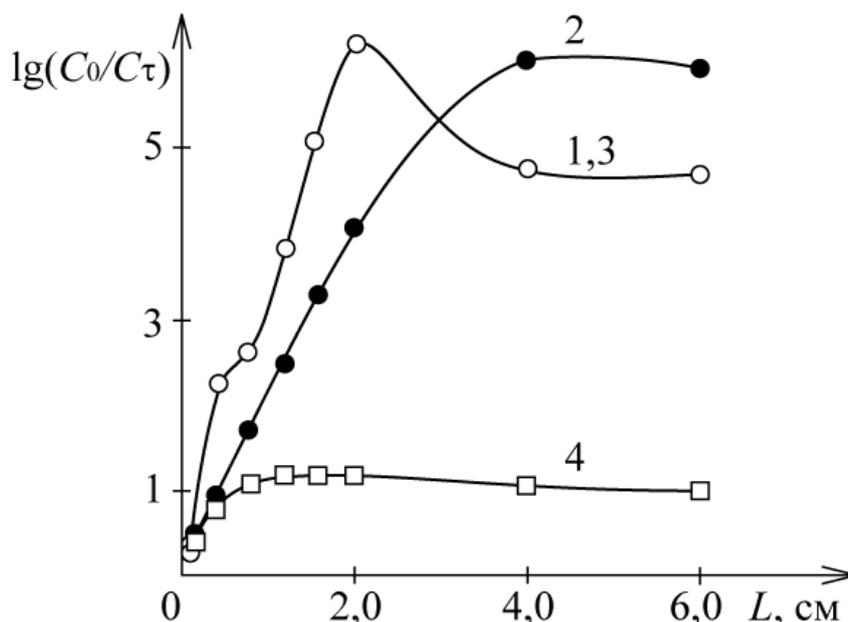


Рис. 3.22. Зависимость извлечения золота (1, 3) и серебра (2, 4) от толщины электрода, время электролиза (мин):
1, 2 – начальная фаза, 3, 4 – 60 мин.
 $J = 0,2 \text{ A/cm}^2$; $\kappa_T = 0,1 \text{ См/см}$

Увеличение толщины электрода значительно сказывается на показателях электрохимических процессов. Весьма интересным оказалось сопоставление графиков извлечения металлов с профилем поляризации. При

этом, как видно на рис. 3.22–3.24, в начальный момент электролиза характер изменения графика $\lg C_0/C_\tau$ совпадает с характером изменения поляризации фронтальной стороны электрода как для золота, так и для серебра. Более того, изменившиеся по истечении одного часа электролиза профили поляризации и графики зависимости E_F от толщины электрода также симбатны зависимости C_0/C_τ от толщины электрода. Очевидно, при выбранных сочетаниях параметров системы в данном случае ответственным за изменение степени извлечения металлов является поляризация фронтальной стороны электрода.

Из рис. 3.22 видно, что для золота с течением электролиза извлечение металла остается постоянным, что подтверждает его разряд во всех случаях на предельном диффузионном токе. Снижение извлечения серебра обусловлено значительным перераспределением профиля поляризации (рис. 3.23, 3.24), ухудшением распределения локальных плотностей токов и смещением выделения серебра с ростом толщины электрода на его края (рис. 3.23). Золото во всех случаях выделяется преимущественно на входе раствора в электроде, т.е. с тыльной стороны для рассматриваемого случая (рис. 3.23).

Из приведенных результатов видно, что изменением толщины электрода можно воздействовать на производительность процесса, распределение металла по толщине электрода, т. е. управлять процессом. Очевидно, что толщина электрода, на которой достигается максимальное извлечение металла, является индивидуальной для каждого набора параметров процесса. В рассматриваемых выше случаях эта толщина составила $\sim 2,0$ см.

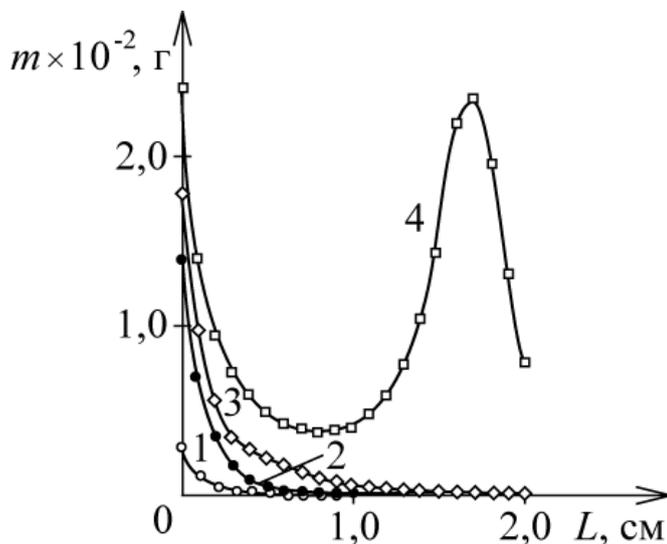


Рис. 3.23. Распределение золота (1, 2) и серебра (3,4) по толщине электрода, время электролиза (мин): 1, 3 – 10, 2, 4 – 60.
 $[Ag] - 10^{-3}$ моль/л, $[Au] - 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $J - 0,2$ А/см²

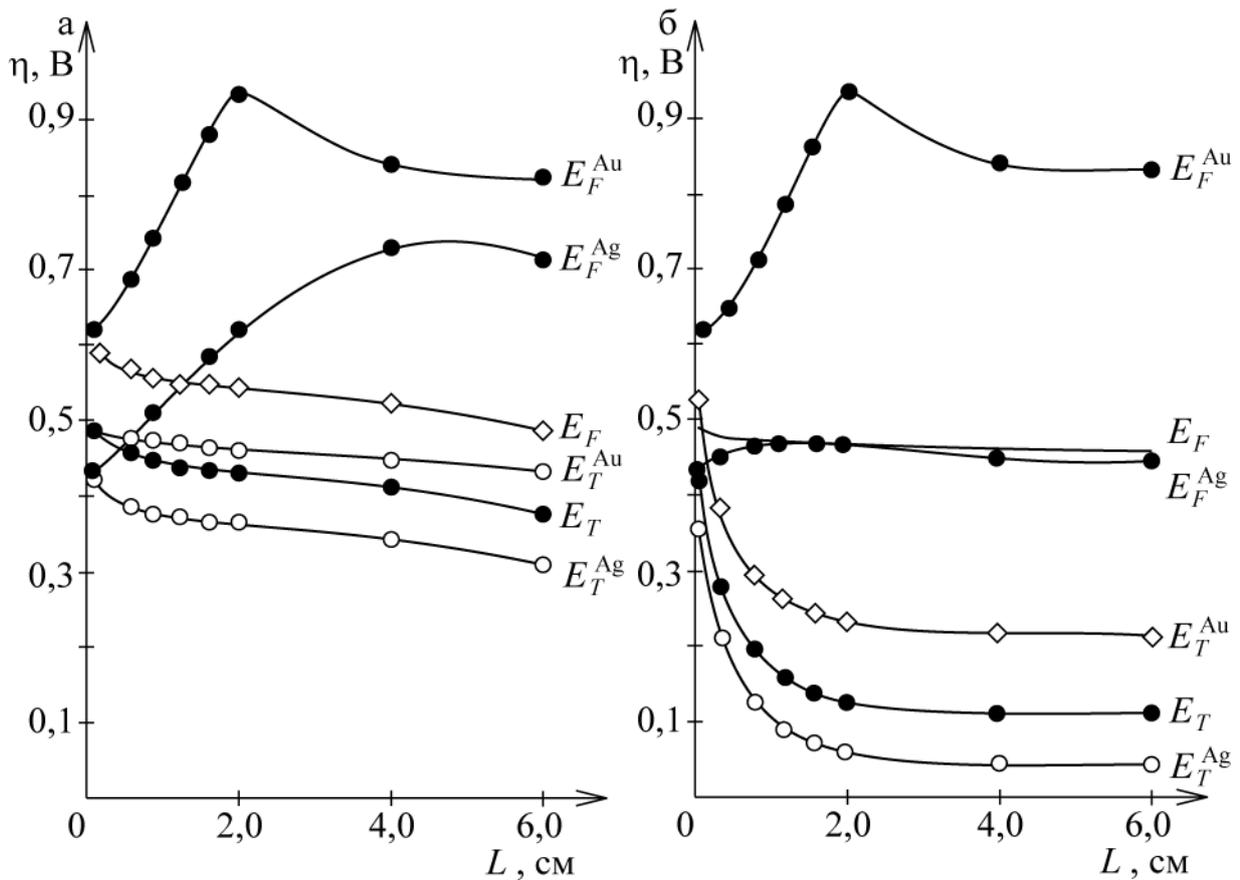


Рис. 3.24. Зависимость потенциала электрода, поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода от его толщины: а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза. $J = 0,2 \text{ A/см}^2$; $L = 2,0 \text{ см}$; $\kappa_T = 0,1 \text{ См/см}$

3.2.4. Влияние электропроводности электродного материала

Из приведенных в предыдущих разделах данных и литературных сведений следует, что важным для работы УВЭ является соотношение электропроводностей раствора и электрода. Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере совместного осаждения золота и серебра из раствора приведенного выше состава.

Исходя из начального соотношения электропроводностей раствора и электрода, видно (рис. 3.25), что как для золота, так и для серебра с ростом электропроводности электрода степень извлечения металлов возрастает, достигая максимального значения при их равных значениях. В этих условиях профиль потенциала электрода и поляризации обоих металлов наиболее равномерны по толщине электрода.

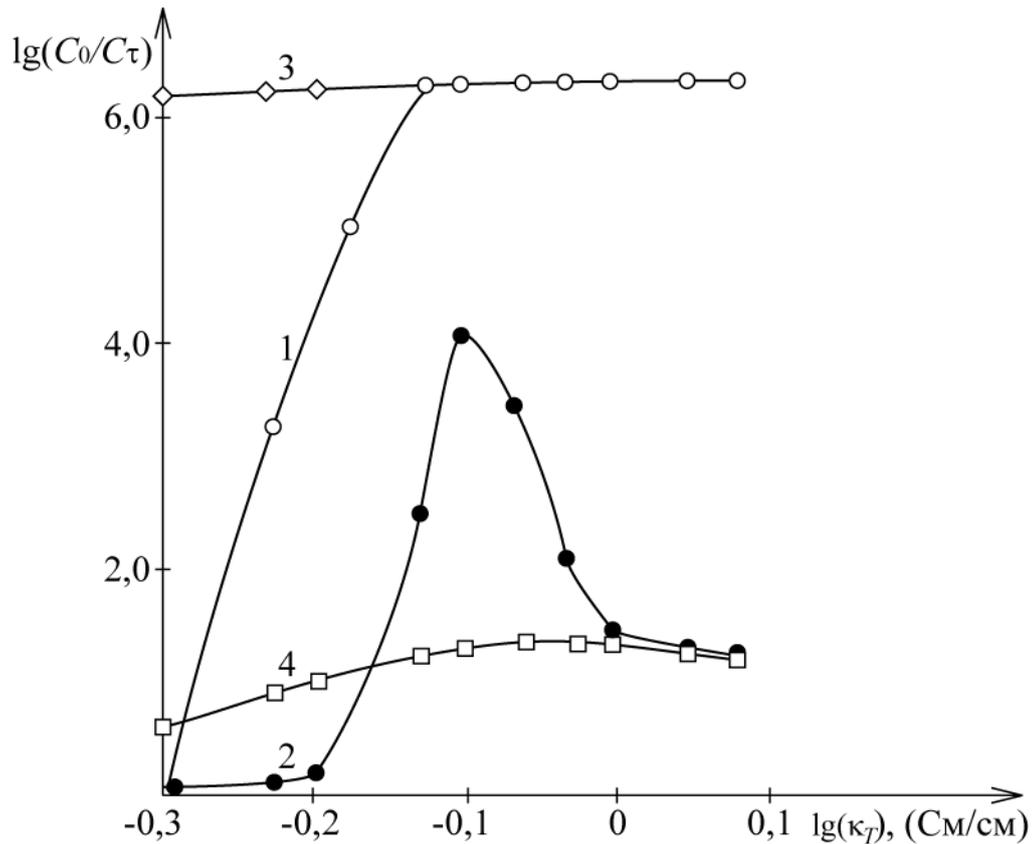


Рис. 3.25. Зависимость извлечения золота (1, 3) и серебра (2, 4) от электропроводности электрода; время: 1, 2 – начальный момент электролиза, 3, 4 – 60 мин электролиза

По мере осаждения металлов и изменения электропроводности электрода для электродов с низкой исходной удельной электропроводностью происходит существенное изменение профилей поляризации и локальных плотностей токов по золоту, серебру и водороду, в то время как для низкоомных электродов эти изменения незначительны (рис. 3.26). По мере осаждения металлов (для высокоомных электродов) извлечение золота возрастает до величин, характеризующих его выделение на предельном токе по всему объему электрода, и остается практически постоянным во всем диапазоне электропроводностей электрода. Для серебра максимальное значение его извлечения по мере осаждения металлов достигает в области средних значений электропроводностей электрода, сравнимых с электропроводностью раствора, и определяется более равномерным распределением профиля поляризации по объему электрода. Соответственно, с изменением профилей распределения металлов, поляризаций и локальных плотностей токов изменяется распределение металлов. Следует отметить, что как и в предыдущем случае наблюдается аналогичный характер изменения степени извлечения металлов и величины поляризации фронтальной стороны электрода как в первый момент электролиза, так и по мере зарастания электрода металлом.

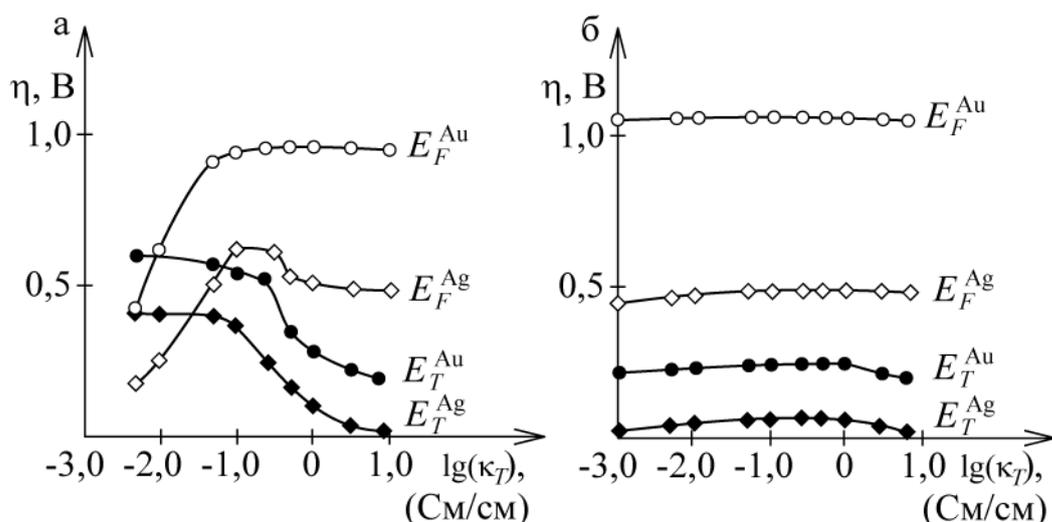


Рис. 3.26. Зависимость поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T , E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F , E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода от электропроводности электрода: а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза. $[Ag] - 10^{-3}$ моль/л, $[Au] - 5 \cdot 10$ моль/л. $J - 0,2$ А/см²

Весьма интересным является распределение металла по объему электрода от его исходной электропроводности. Казалось бы, что с ростом сопротивления электрода осаждение металла должно происходить у его тыльной стороны. Однако в силу первичного распределения профиля потенциала, обусловленного высоким омическим сопротивлением электрода, металл выделяется на его краях, и дальнейшее его осаждение происходит постепенно, смещаясь в центр электрода, золото осаждается у токоподвода, серебро – с фронтальной стороны (рис. 3.27, а). Очевидно, что с уменьшением толщины электрода за счет снижения омического падения напряжения в электроде распределение металла должно улучшиться, что наглядно подтверждается (рис. 3.27, б).

Увеличение электропроводности электрода приводит к смещению металла в начале электролиза к токоподводу и более равномерному его распределению по толщине электрода. Для сравнимых электропроводностей электрода и раствора металлы в начальный момент осаждаются у токоподвода, распределяясь затем по его объему, однако большее количество металла также осаждается по краям электрода.

При электропроводности электрода больше 0,5 См/см профиль распределения металла в процессе электролиза практически не меняется, увеличивается только количество выделившегося металла. Это обусловлено неизменностью профиля поляризации металлов и потенциала электрода, их локальных плотностей токов, а, следовательно, и извлечения металлов. Золото выделяется на предельном токе, осаждаясь у токоподвода, серебро – преимущественно у фронтальной стороны (рис. 3.27, в).

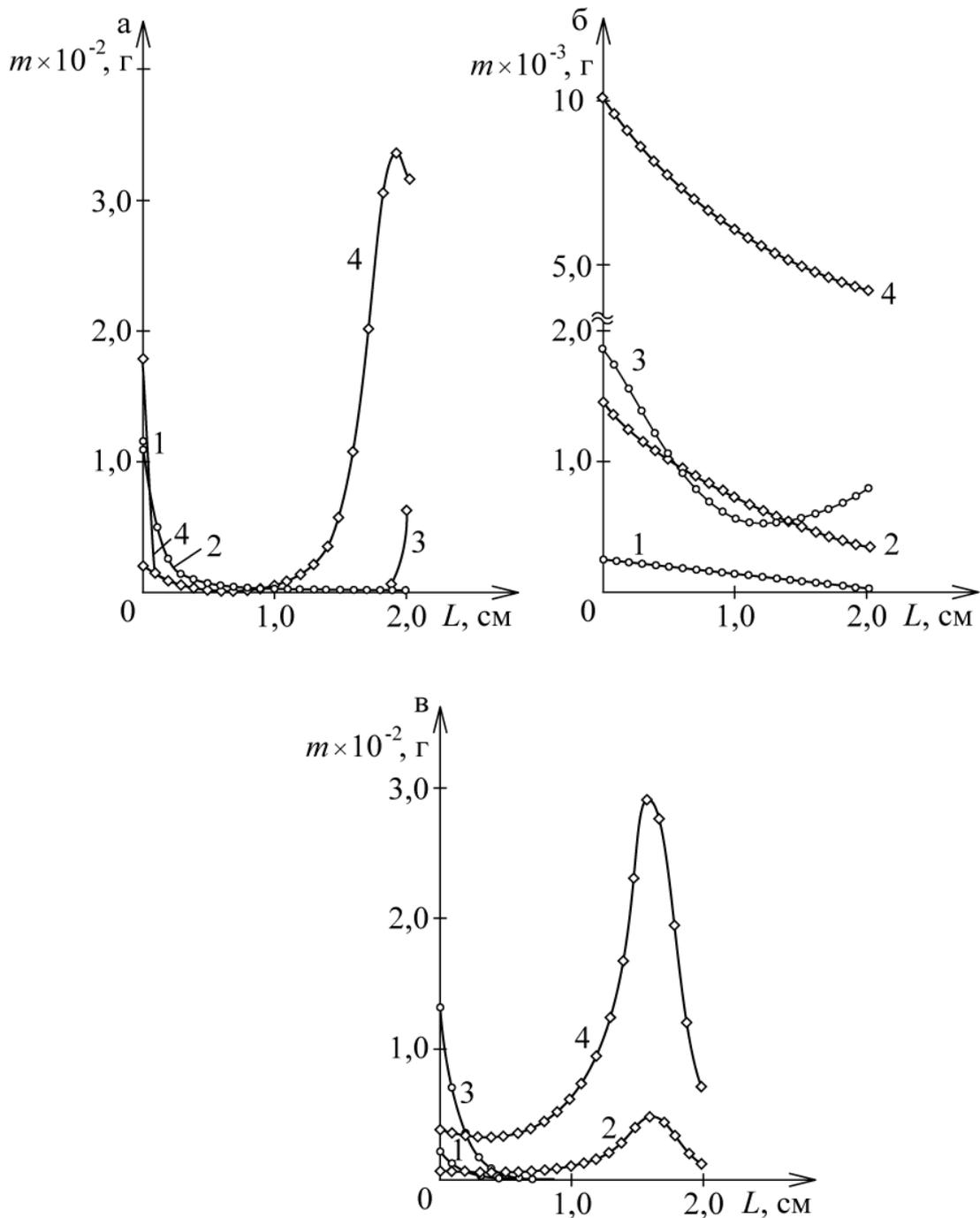


Рис. 3.27. Распределение золота и серебра по толщине электрода при его различной толщине (см): а, в – 2,0; б – 0,5. Время электролиза (мин): а – 1, 3 – 10; 2, 4 – 60; б, в – 1, 2 – 10; 3, 4 – 60; а – Au – 1, 2; Ag – 3, 4; б, в – Au – 1,3; Ag – 2, 4. κ_T (См/см): а, б – 0,005; в – 0,5

Поскольку из сказанного выше следует, что для работы УВЭ соотношение электропроводностей раствора и электрода имеет одно из первостепенных значений, рассмотрим более подробно работу УВЭ для трех случаев:

- 1) электропроводность электрода больше электропроводности раствора;
- 2) электропроводности электрода и раствора сравнимы;

3) электропроводность раствора больше электропроводности электрода (электропроводность раствора возьмем равной 0,1 См/см, соответственно электропроводности электрода будут 0,5 См/см, 0,1 См/см и 0,005 См/см).

Для этих случаев изучим влияние габаритной плотности тока на показатели работы электрода, распределение электрохимических процессов по объему электрода в процессе электролиза. Для сравнения одновременно оценим влияние толщины электрода на электродах толщиной 2,0 см и 0,2 см, чтобы четче проследить возможную разницу в поведении «толстых» и «тонких» электродов.

Электропроводность электрода меньше электропроводности раствора. Рассмотрим электрод с удельной электропроводностью 0,005 См/см, толщиной 0,2 см. С ростом плотности тока при времени электролиза, мало отличающимся от нуля, т. е. в начальный период электролиза, извлечение золота несколько снижается при высоких плотностях тока, в то время как извлечение серебра проходит через максимум. По мере осаждения металлов за счет перераспределения профилей поляризации и локальных плотностей токов происходит изменение степени извлечения металлов. Извлечение серебра возрастает до плотностей токов 0,2 А/см², оставаясь практически постоянным при дальнейшем увеличении плотности тока. В этих условиях (при плотности тока больше 0,2 А/см²) ионы серебра по всему объему электрода разряжаются при токах, близких к предельному диффузионному. Золото при всех плотностях токов разряжается на предельном токе и его извлечение постоянно.

Распределение металлов по толщине электрода в течение электролиза видоизменяется и зависит от плотности тока, однако в целом достаточно равномерное. При больших плотностях тока большая часть металла осаждается у токоподвода, несмотря на то, что в течение электролиза поляризации фронтальной стороны выше. Очевидно, в данном случае преобладающее значение имеет первоначальное отношение электропроводностей раствора и электрода. Основная часть металла осаждается на предельном токе и концентрируется у токоподвода.

Электроосаждение металлов на электроде толщиной 2,0 см, как и следовало ожидать, отличается от их осаждения на электроде 0,2 см. Причем по мере установления стационарного состояния зависимость извлечения обоих металлов от времени электролиза имеет сложный характер. Если один или оба металла в этот период выделяются на предельном токе, то отношение степени извлечения металла остается постоянным и не зависит от профиля поляризации, который будет только формировать распределение металла по объему электрода. Естественно, что это влияние будет более существенным, когда один из металлов не разряжается на предельном токе.

Изменение извлечения металлов от плотности тока особенно сказывается на извлечении золота, для которого наблюдается резкое снижение извлечения с ростом плотности тока (для серебра этого не наблюдается). Существенное снижение извлечения золота обусловлено тем, что при токах больше $0,1 \text{ A/cm}^2$ в начальный момент электролиза в середине электрода не достигается потенциал выделения золота и, естественно, серебра, т. е. процесс осаждения металлов локализуется в узких поверхностных зонах, при этом значительно снижается поляризация процесса осаждения золота на фронтальной стороне, большая часть тока идет на выделение водорода.

По мере осаждения металлов происходит выравнивание профилей поляризации, минимальное значение поляризации для каждого металла становится катодным, существенно повышается извлечение металлов. Возрастает поляризация фронтальной стороны электрода и значительно снижается поляризация тыльной стороны электрода, что связано с осаждением металлов на тыльной стороне электрода и снижением сопротивления этих участков электрода.

В соответствии с изменением профилей поляризации и локальных плотностей тока происходит перераспределение металлов по толщине электрода. В начале электролиза металл, в основном, осаждается у токоподвода, в дальнейшем его осаждение идет преимущественно по краям, с тыльной и фронтальной сторон, обогащаясь с тыльной стороны золотом. Наиболее равномерно суммарное осаждение металлов происходит в области плотности тока $0,2 \text{ A/cm}^2$.

Электропроводность электрода равна электропроводности раствора. Из теории работы жидкостных проточных электродов и представленных в предыдущем разделе результатов следует, что при равенстве электропроводностей электрода и раствора должен быть симметричный профиль поляризации по толщине электрода, и, соответственно, высокое извлечение металлов.

На примере совместного осаждения золота и серебра на электродах толщиной $0,2$ и $2,0$ см рассмотрим работу УВЭ в области плотностей токов $0,02$ – $1,0 \text{ A/cm}^2$. Золото в этих условиях выделяется практически по всему объему электрода на предельном токе как в начальный период электролиза, так и по мере зарастания электрода металлом для электродов обеих толщин. На электроде толщиной $0,2$ см только при токах $0,02 \text{ A/cm}^2$ серебро не выделяется на предельном диффузионном токе по всему объему электрода. При более высоких плотностях тока оба металла осаждаются в условиях, соответствующих их разряду на предельном токе. Извлечение металлов во всем интервале плотностей токов практически не меняется. Оба металла преимущественно осаждаются у токоподвода, только при токе $0,02 \text{ A/cm}^2$ серебро распределяется по толщине электрода равномерно.

Данные, полученные на электроде толщиной 2,0 см, показывают, что зависимость извлечения серебра в начальный момент электролиза проходит через максимум, в то время как по истечении одного часа электролиза эта зависимость монотонно возрастает с ростом плотности тока. Численные значения извлечения серебра существенно отличаются от извлечения в начале электролиза, стационарное значение степени извлечения устанавливается в течение 50–60 минут. Такое изменение в извлечении серебра связано с изменением профилей (потенциала электрода) поляризации и локальных плотностей тока, как с ростом тока, так и по мере осаждения металлов при заданной плотности тока. В отличие от электролиза на электроде с удельной электропроводностью 0,005 См/см в изученном интервале плотностей токов, на электроде с удельной электропроводностью 0,1 См/см при выбранных условиях электролиза не наблюдается «анодных» или электронеактивных зон по разряжающимся компонентам. Ионы обоих металлов и ионы водорода восстанавливаются по всей толщине электрода. Максимальное извлечение серебра достигается в начальный момент электролиза при плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$, когда минимальное значение поляризации на профиле поляризации имеет наибольшее значение. Наиболее существенно в процессе электролиза изменяется потенциал тыльной стороны электролиза, потенциал фронтальной меняется незначительно.

Изменения профилей распределения металлов, соответствующие изменению локальных плотностей токов, зависят от плотности тока. Приведенные результаты показывают, что при сравнимых электропроводностях раствора и электрода изменением плотности тока можно регулировать не только производительность процесса и равномерность распределения металлов, но и достаточно эффективно разделять металлы, концентрируя их в различных частях электрода.

Следует отметить, что во всех случаях, независимо от плотности тока, по мере осаждения металла и смещения поляризации к фронтальной стороне в этом же направлении происходит смещение профиля локальных плотностей тока выделения водорода, т. е. водород преимущественно выделяется с фронтальной стороны электрода.

Электропроводность электрода больше электропроводности раствора. Рассмотрим результаты численных исследований, полученные на электроде с удельной электропроводностью 0,5 См/см. Для электрода толщиной 0,2 см с ростом плотности тока извлечение золота не меняется, так как оно выделяется на предельном токе. Извлечение серебра возрастает с ростом тока и очень значительно изменяется по мере зарастания электрода металлом.

На тонком электроде лишь при плотностях тока $0,02 \text{ А/см}^2$ и $0,05 \text{ А/см}^2$ суммарное распределение металлов относительно равномерное, дальней-

ший рост плотности тока смещает осаждение металлов к токоподводу. При этом оба металла выделяются в условиях, близких к их осаждению на предельном диффузионном токе. Наблюдается незначительное перераспределение поляризации в процессе электролиза, несколько уменьшается поляризация на тыльной стороне электрода. Выделение водорода распределяется к фронтальной стороне, такой же эффект, как было показано выше, наблюдался и для электродов с электропроводностью 0,10 См/см.

Для электрода толщиной 2,0 см золото практически при всех плотностях токов разряжается на предельном токе, как в начальный момент электролиза, так и по мере зарастания электрода металлом, поэтому извлечение его не меняется. Более интересно поведение серебра: с ростом плотности тока извлечение серебра существенно возрастает до плотностей токов 0,4–0,5 А/см² и в дальнейшем меняется незначительно. Весьма характерно снижение извлечения серебра по мере осаждения металлов. Характер изменения извлечения серебра в течение электролиза однотипный, в отличие от аналогичных зависимостей для электродов с удельной электропроводностью 0,005 См/см.

Анализ данных показывает, что электроположительный металл (золото) разряжается на предельном токе и осаждается со стороны токоподвода, т.е. с менее поляризованной в данном случае стороны электрода. Более электроотрицательный металл (серебро) осаждается на более поляризованной стороне электрода, т.е. на фронтальной. За счет осаждения металлов в процессе электролиза потенциал тыльной стороны еще более, по сравнению с начальным моментом электролиза, уменьшается, в то время как на фронтальной стороне остается практически постоянным. Соответственно и поляризация каждого из металлов на тыльной стороне снижается, мало изменяясь на фронтальной стороне. Таким образом, происходит некоторое перераспределение поляризации в середину электрода и к фронтальной стороне, соответственно перераспределяются локальные плотности токов. Изменение плотности тока от 0,02 А/см² до 0,1 А/см² смещает процесс осаждения металлов к фронтальной стороне, дальнейшее увеличение плотности тока смещает осаждение серебра к тыльной стороне электрода. По мере осаждения металлов с изменением профиля потенциала электрода и поляризации металлов существенно меняется распределение локальных плотностей токов. Так, например, при токе 1,0 А/см² значительно уменьшается количество выделяющегося водорода, при осаждении металлов на тыльной стороне водород не выделяется, на фронтальной стороне его количество остается неизменным, при этом возрастает ток на выделение металлов.

3.2.5. Влияние электропроводности раствора

Электропроводность электролитов, перспективных для использования УВЭ, может изменяться в широких пределах. Поэтому были выполнены расчеты, позволившие оценить влияние изменения электропроводности электролита на извлечение золота ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и серебра (10^{-3} моль/л) при их совместном осаждении из сернокислого тиомочевинного раствора. Расчеты проводились для электрода толщиной 2,0 см с удельной электропроводностью $0,1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при габаритной плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$.

Сопоставление данных рис. 3.25 по влиянию изменения электропроводности электрода на извлечение металлов с данными рис. 3.28 показывает, что как характер изменения извлечения металлов, так и их численные значения, отличаются. Только в случае осаждения металлов на предельном токе (золота) и при равных электропроводностях раствора и электролита значения степени извлечения металлов совпадают. Из графиков указанных рисунков следует, что изменение электропроводности электролита оказывает более существенное влияние на показатели процесса электролиза. Снижение электропроводности раствора приводит к вытеснению процесса осаждения металлов на края электрода. Причем по мере осаждения металлов их извлечение падает, так как за счет перераспределения профилей поляризации и локальных токов, связанных с омическими потерями, выделение металлов еще более локализуется на краях электрода, чем в начальной фазе электролиза. Это хорошо согласуется с литературными данными, которые показывают, что толщина электрода, работающая на предельном диффузионном токе, уменьшается пропорционально уменьшению электропроводности раствора. Естественно предположить, что и эффективно работающая толщина электрода будет уменьшаться по мере снижения электропроводности электролита, что подтверждается данными рис. 3.28.

Приведенные результаты показывают также, что для реальных растворов с низкой электропроводностью, например, промывных растворов гальванических производств, эффективно возможно использовать электроды толщиной не более 0,4–0,6 см. Использование толстых электродов, например 2,0 см, приведет к локализации процесса выделения металла на края электрода и значительному снижению технологических показателей.

Установлено, что изменением электропроводности электрода существенного улучшения извлечения металла, не выделяющегося на предельном токе в процессе электролиза (серебра), не достичь. В то время как увеличением электропроводности раствора можно значительно увеличить извлечение металла, причем по мере его осаждения эта разница существенно возрастает.

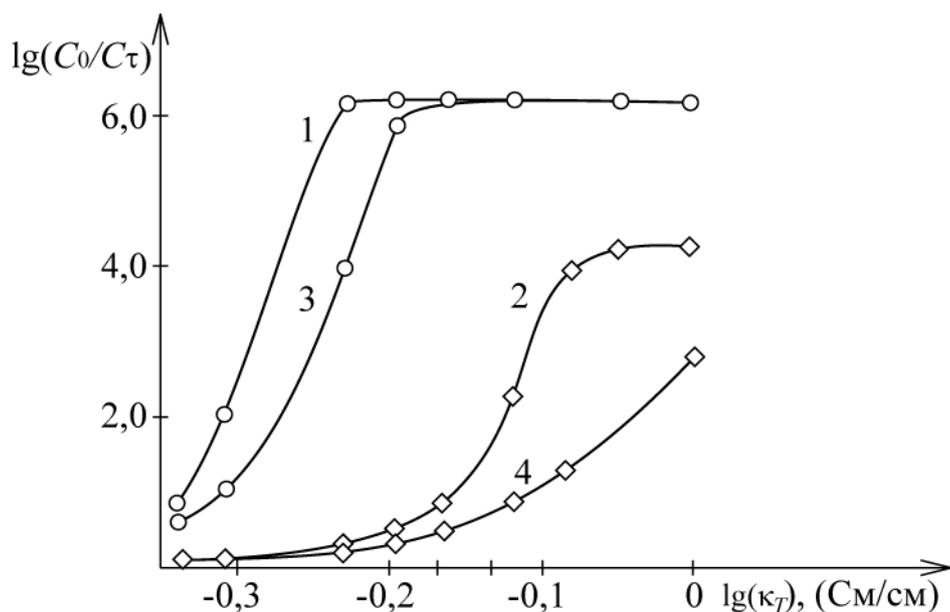


Рис. 3.28. Зависимость извлечения золота (1, 3) и серебра (2, 4) от электропроводности раствора при различном времени электролиза: 1, 2 – начальный момент; 3, 4 – 60 мин. $J = 0,2 \text{ A/cm}^2$; $L = 2,0 \text{ cm}$; $\kappa_T = 0,1 \text{ Cm/cm}$

Эти выводы имеют важное значение при использовании УВЭ для практических целей, например, для извлечения металлов из промывных растворов гальванотехники, обладающих низкой электропроводностью. Одним из путей улучшения показателей таких процессов является введение в раствор индифферентных солей, хорошо проводящих ток, например, сульфатов щелочных металлов. В ряде случаев следует вводить соли, которые помимо увеличения электропроводности обеспечивают дополнительный эффект, например, улучшают буферные свойства раствора или, за счет образования активного хлора, обезвреживают токсичные компоненты раствора (цианиды, ПАВ и др.).

В заключение раздела, посвященного теоретическому изучению закономерностей функционирования проточных углеродных волокнистых материалов при электроосаждении металлов, отметим ряд моментов, имеющих важное значение для использования УВЭ при решении практических задач.

Результаты расчетов совместного восстановления ионов двух металлов и ионов водорода показывают, что в случае, когда электропроводность электрода меньше электропроводности раствора, тыльная сторона электрода характеризуется более высоким потенциалом, т.е. процесс смещен к тыльной стороне электрода. Поскольку для растворов с низкой концентрацией металла, когда его восстановлению предшествует разряд кислорода, можно предположить, что при фронтальной подаче раствора в высокоомный электрод на входе будет разряжаться кислород, то металл в основном будет разряжаться у тыльной стороны электрода и, по мере осаждения металла, граница будет смещаться в середину электрода. Продолжительность

процесса при этом уменьшается, но вместе с тем увеличивается количество металла, осаждаемого в электролизере, а также значительно снижаются затраты на обслуживание аппарата, так как время его работы между сменами электрода возрастает.

Очевидно, что в данном случае необходимо определить электропроводность электрода и его толщину, которые бы не создавали ситуации локализации процесса выделения металла на краях электрода, а обеспечивали его смещение на тыльную сторону и постепенное перемещение по объему электрода.

Следует отметить, что для конструкции электрода с тыльным токоподводом и тыльной подачей раствора в электрод, когда выделению металла предшествует восстановление кислорода и компонентов фонового электролита, например, в железосинеродистом электролите серебрения [33, 37], эти компоненты будут преимущественно разряжаться на входе раствора в электрод. В этом случае разряд металла должен смещаться к фронтальной стороне. Вследствие зарастания фронтальной стороны электрода процесс прекратится до максимально возможной забивки электрода металлом по всей его толщине. Для обеспечения необходимой производительности и равномерного осаждения металла необходимо увеличивать плотность тока, снижать скорость протока раствора, толщину электрода и его электропроводность.

Результаты теоретических расчетов и приведенные выше рассуждения позволяют определять также условия решения практических задач, связанных с электрохимическими превращениями в области потенциалов, предшествующих нежелательным реакциям. Например, извлечение серебра и регенерация фиксажных (отбеливающих) растворов; очистка растворов получения цветных металлов от примесей более благородных металлов; извлечение металлов платиновой группы из растворов аффинажа золота, серебра, меди, никеля и др. [16, 33, 35, 37]. В этих случаях, учитывая высокую электропроводность электролитов, следует использовать тонкие (0,2–0,3 см) электроды с электропроводностью больше электропроводности раствора и осаждавать металл на предельном или близком к предельному диффузионном токе.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОДНЫХ ЗОН НА КАТОДНО-ПОЛЯРИЗОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

4.1. Предварительные замечания

Как было отмечено, углеродные волокнистые материалы в последние годы являются объектом серьезного внимания теоретической и прикладной электрохимии. Теоретическая электрохимия рассматривает катоды из углеродных волокнистых материалов как проточные трехмерные системы, электродные процессы в которых являются распределенными в пространстве и во времени и являются в большинстве случаев нестационарными (особенно при электроосаждении металлов). Исследование закономерностей процессов, протекающих в такого рода системах, является самостоятельной задачей электрохимии. УВМ используются для решения задач электроосаждения металлов при создании катализаторов, композиционных материалов, химических источников электрической энергии, ионисторов, конденсаторов; электролитического извлечения благородных, редких и цветных металлов из различного рода растворов (гидрометаллургия, гальванотехника, кино-, фотоперерабатывающая промышленность, переработка катализаторов, вторичного сырья и др.); электросинтеза и обезвреживания растворов от токсичных соединений. Наряду с этим электрохимические методы позволяют модифицировать свойства УВМ (придавать им новые свойства) путем изменения поверхностных свойств волокон, составляющих УВМ, получать межслоевые соединения графита, изменять электрохимические, физико-химические свойства УВМ.

Одним из важных и интересных вопросов является изучение явления образования «анодных зон» на катодно поляризованном и «катодных зон» на анодно поляризованном проточном трехмерном электроде с ограниченной и неограниченной электропроводностью.

С целью выявления причин и условий образования анодных зон на катодно поляризованных проточных трехмерных электродах (ПТЭ), в частности углеродных волокнистых электродах (УВЭ) рассмотрим как ранее полученные экспериментальные данные, так и вновь полученные результаты исследований.

Понятие «анодных зон» на катодно-поляризованном пористом электроде, вероятно, впервые предложено В.С. Даниель-Беком [48] при рассмотрении электрохимических процессов в химических источниках тока: «Повторный переход тока в электролит и затем опять в твердую фазу воз-

можен лишь при очень большой величине плотности тока и при сильной поляризации электрода...». Из этого следует, что при протекании электрохимических процессов в проточном трехмерном электроде при определенных условиях возможно изменение знака направления тока в объеме электрода, в частности на катодно-поляризованном ПТЭ и образование «анодных зон». Таким образом, этот эффект является следствием процессов, протекающих в объеме электрода.

Через значительный промежуток времени представления об «анодных» зонах были развиты в связи с использованием проточных трехмерных электродов для различных окислительно-восстановительных процессов, а также при электроразмерной обработке металлических деталей [19, 21, 32, 34, 37, 54, 57, 102, 116, 133, 134].

Очевидно, что явление образования «анодных» зон на катодно-поляризованном проточном трехмерном электроде имеет важное значение, как в теории жидкостных проточных электродов, так и для технологических процессов и конструирования реакторов на основе этих электродов. Образование «анодных» зон может играть отрицательное и положительное значение при решении практических задач. Например, при осаждении металлов, как с целью их извлечения, так и металлизации УВМ образование «анодных» зон характеризует ограничения на параметры процесса с точки зрения увеличения его производительности за счет увеличения плотности тока и толщины электрода.

Электроды с дискретной электродной матрицей, на которых фиксировались «анодные зоны», рассматривались в работах [133, 134]. На примере электроосаждения меди на насыпном электроде, различная электропроводность которого создавалась соотношением металлических, графитовых и пластиковых частиц, показана возможность образования «анодных зон» на катодно-поляризованном электроде. Образование анодных зон авторы связывают с омическими потерями в электроде. С ростом плотности тока и сопротивления электродного материала этот эффект проявляется более выражено. В работе [116] существование «анодных зон» на псевдооживленном электроде объясняется образованием биполярных зон в объеме электрода.

Следует отметить, что понятие «анодных зон» на катодно-поляризованном ПТЭ в указанных статьях связывают в первую очередь с отсутствием осадка металла на участках электрода.

Вероятность образования «анодных зон» на катодно поляризованных проточных трехмерных электродах из углеродных волокнистых материалов, т.е. на электродах с непрерывной электродной матрицей впервые показана в работах авторов [19, 21, 54].

4.2. Теоретические обоснования возможности возникновения анодных зон

Как уже было отмечено выше, применение методов математического моделирования позволяет изучать работу проточных трехмерных электродов (ПТЭ) в динамике, исследовать закономерности их работы в зависимости от кинетики электродных процессов, свойств системы электрод – раствор, условий электролиза, конструкции электродной системы. Одним из интересных и практически важных вопросов, выявленных в процессе изучения закономерностей работы ПТЭ этими методами, является наличие анодных зон на катодно-поляризованном электроде из углеродных волокнистых материалов (УВМ) [19, 21, 37, 52, 53, 65].

Сведения о наличии анодных зон на катодно-поляризованном проточном электроде из УВМ в процессе осаждения металла впервые представлены в работе [21, 54] как результат теоретических и экспериментальных исследований. Образование анодных зон экспериментально подтверждено при электроосаждении одного металла (медь из сернокислых растворов [52, 53]), а также при осаждении двух металлов (золото и серебро из сернокислых тиокарбамидных растворов [37]). При этом, как правило, на электродах возможно одновременное протекание нескольких реакций. Например, восстановление ионов металла и водорода; молекулярного кислорода и ионов металла; кислорода, ионов металла и водорода; ионов двух металлов и водорода и т.д.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований показывают, что условия образования анодных зон определяются: параметрами системы электрод – раствор, в частности, соотношением удельных электропроводностей твердой и жидкой фаз; условиями электролиза (токовым и гидродинамическим режимами; взаимным расположением векторов тока и скорости протока раствора); толщиной электрода; составом раствора; концентрацией электроактивных веществ и др. [21, 37, 52–54]. Анодные зоны могут возникать и исчезать в процессе осаждения металлов. Это связано, в первую очередь, с перераспределением электрохимических процессов по толщине электрода в результате изменения поляризационных и омических свойств системы электрод – раствор, изменения природы электрода в результате осаждения металла или сплава. Следует также отметить, что при анодной поляризации проточных электродов из УВМ возможно образование катодных зон в средней части электрода [37]. Такой эффект обнаружен при анодной лабилизации соединений иридия в сернокислых растворах. Более поздними публикациями подтверждено влияние ряда из перечисленных факторов на возникновение анодных зон [86, 88, 97].

В работах [86, 88] высказано предположение, что возникновение анодных зон на катодно-поляризованном электроде возможно, когда имеется

изменение электропроводности электрода по его толщине. Там же приводятся расчетные данные, подтверждающие это предположение. Отметим, что вывод такого рода очевиден и следует из полученных ранее экспериментальных данных [52, 53]. В работе [97] авторы обосновывают «невозможность образования анодных зон внутри пористого электрода с постоянными электропроводностями фаз». Результаты наших теоретических и экспериментальных исследований не подтверждают эти выводы.

Рассмотрим поведение потенциала трехмерного проточного электрода $E(x)$, $0 \leq x \leq L$, где L – толщина электрода, в точке минимума x^* , используя для этого простейшую математическую модель процесса:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V j_S; \quad (4.1)$$

$$\frac{dE}{dx}(0) = -\frac{J}{\kappa_T}; \quad \frac{dE}{dx}(L) = \frac{J}{\kappa_G}, \quad (4.2)$$

здесь J – плотность габаритного тока, проходящего через электрод; κ_T , κ_G – электропроводности материала катода и электролита соответственно; S_V – удельная поверхность электрода; j_S – локальная плотность тока:

$$j_S(x) = j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right); \quad (4.3)$$

$$A = \frac{\alpha z F}{RT}; \quad C = \frac{(1 - \alpha) z F}{RT}; \quad B = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V.$$

То есть

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = B j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right), \quad (4.4)$$

где j_0 – плотность тока обмена электрохимической реакции.

Обозначим $\min E(x) = E(x^*)$. В работе [54] сделана попытка проанализировать поведение функции $E(x)$ в точке минимума x^* . Показано, что при больших значениях J функция $E(x^*, J)$ может убывать при возрастании J .

В работе [88] приведено обоснование невозможности принятия функцией $E(x^*, J)$ отрицательных значений. Отметим, что в рамках модели (4.1) – (4.4) возможно более простое доказательство положительности функции $E(x^*, J)$.

Предположим противное: $E(x^*) < 0$.

Тогда

$$j_s(x^*) = j_0 \left(e^{AE(x^*)} - e^{-CE(x^*)} \right) < 0.$$

Следовательно,

$$\frac{d^2 E}{dx^2}(x^*) = Bj_0 \left(e^{AE(x^*)} - e^{-CE(x^*)} \right) < 0,$$

что невозможно (вторая производная функции в точке её минимума должна быть положительной). Более того, нетрудно доказать, что $E(x^*) \neq 0$.

Действительно, если $E(x^*) = 0$, то в силу того, что $E'(x^*) = 0$ (производная в точке минимума равна нулю), можно переформулировать граничную задачу для уравнения (4.1), как задачу Коши с нулевыми начальными условиями в точке x^* , и, следовательно, $E(x) = 0$ на всем интервале решения, что невозможно.

Таким образом, можно сделать вывод, что в математической модели (4.1) не учтены физические закономерности, приводящие к возникновению анодных зон на катодно-поляризованном проточном трехмерном электроде.

Авторам представляется важным установление того факта, что потенциал электрода в точке минимума возрастает значительно медленнее по сравнению с его ростом на краях электрода или даже уменьшается в точке своего минимума. Это важно как для однокомпонентных, так и для многокомпонентных систем.

Рассмотрим ситуацию на примере двухкомпонентной системы. В этом случае уравнение (4.1) записывается в следующем виде:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = k_1 \left(e^{A_1(E(x)-\varphi_1)} - e^{-B_1(E(x)-\varphi_1)} \right) + k_2 \left(e^{A_2(E(x)-\varphi_2)} - e^{-B_2(E(x)-\varphi_2)} \right), \quad (4.5)$$

где $k_1, k_2, \varphi_1, \varphi_2$ – некоторые константы.

Не трудно видеть, что возможна ситуация, когда одно из слагаемых в правой части уравнения (4.5) будет положительным, а второе отрицательным при положительности общей суммы. Это соответствует ситуации, когда для одного электроактивного компонента идет катодная реакция восстановления, а для другого – реакция окисления. Причем, если предположить возможность уменьшения значений потенциала электрода в точке минимума с ростом габаритной плотности тока, то до определенных значений J можно наблюдать катодную реакцию для обоих компонентов, а, начиная с некоторых значений J , для одного из компонентов может на-

чаться анодная реакция. Тот же механизм анодного растворения на катодно-поляризованном электроде возможен при совместном восстановлении ионов металла и ионов водорода, или предшествующем восстановлении кислорода и ионов двух металлов.

Второй причиной возникновения анодной реакции на катодно-поляризованном проточном трехмерном электроде может стать существенное изменение равновесного потенциала реакции восстановления-окисления вследствие значительного падения концентрации электроактивного компонента в растворе электролита. В этом случае

$$E(x) = \eta(x) + \phi + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C(x)}{C_0},$$

где $\eta(x)$ – поляризация электрода, относительно которой можно записать уравнение, аналогичное уравнению (4.1):

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{RT}{zF} \left(\frac{1}{C(x)} \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{1}{(C(x))^2} \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 \right) = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_G} \right) S_V j_S.$$

Для этого уравнения анализ знаков функций $\eta(x)$ и $j_S(x)$, как и исследование асимптотического поведения решения при неограниченно возрастающем значении J , значительно усложняется. Однако очевидно, что при значительных падениях концентрации в точках электрода, близких к точке локального минимума функции $E(x)$, поляризация электрода может принимать отрицательные значения. Особенно заметно проявляется влияние изменения равновесных потенциалов электроактивных компонентов при существенных изменениях их концентраций в процессе движения раствора по толщине пористого электрода, когда эти потенциалы не велики по абсолютной величине. Так, например, равновесный потенциал серебряного электрода в сернокислом тиомочевинном (ТМ) растворе состава (г/л): $\text{H}_2\text{SO}_4 - 30$, ТМ – 30, Ag – 1,0, – равен $-0,054$ В, изменение концентрации ионов серебра на порядок до 0,1 г/л смещает равновесный потенциал до $-0,1$ В [8]. Очевидно, что на распределение электрохимического процесса по толщине электрода в процессе электролиза будет влиять изменение природы электрода от чистого графита до осаждаемого металла.

Приведем обоснование возможности уменьшения плотности тока (потенциала) в точке минимума при неограниченном росте габаритного тока.

Заметим, что правая часть в уравнении (4.4) зависит от решения $E(x)$ и не зависит от аргумента x . Умножив обе части (4.4) на $E' = \frac{dE}{dx}$, получим:

$$E' dE' = B j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right) dE,$$

что после интегрирования в пределах от $E(0)$ до $E(x^*)$ приводит к выражению

$$\frac{1}{\kappa_T^2} + 2BJ_0 \left(\frac{1}{A} \left(\frac{e^{AE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{AE(0)}}{J^2} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{e^{-CE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{-CE(0)}}{J^2} \right) \right) = 0. \quad (4.6)$$

Так как $E(x^*) > 0$, $J \rightarrow \infty$, то с учетом (4.6) можно записать эквивалентность:

$$2Bj_0 \frac{1}{A} \left(e^{AE(0)} - e^{AE(x^*)} \right) \sim \frac{J^2}{\kappa_T^2}. \quad (4.7)$$

Или, при больших значениях J (см. выражение (4.3)):

$$j_S(0) - j_S(x^*) \sim \frac{J^2 A}{2B\kappa_T^2}. \quad (4.8)$$

Из (4.1) следует

$$\frac{dE}{dx}(x) = -\frac{J}{\kappa_T} + B \int_0^x j_S dx.$$

При $x = x^*$, используя вторую теорему о среднем в определенном интеграле, получим:

$$\int_0^{x^*} j_S dx = j_S(0)\xi + j_S(x^*)(x^* - \xi) = \frac{J}{\kappa_T B} \quad (4.9)$$

или

$$j_S(0) + j_S(x^*) \frac{(x^* - \xi)}{\xi} = \frac{J}{\kappa_T B \xi}, \quad (4.10)$$

где ξ – некоторая внутренняя точка интервала $(0, x^*)$, т.е. $0 < \xi < x^*$.

Вычитая из (4.10) соотношение (4.8), получим:

$$j_S(x^*) \left(1 + \frac{(x^* - \xi)}{\xi} \right) \sim \frac{J}{\kappa_T B \xi} - \frac{J^2 A}{2B\kappa_T^2}$$

или

$$j_S(x^*) \sim \frac{J}{\kappa_T B} \left(1 - \frac{\xi JA}{2\kappa_T} \right).$$

Так как $\frac{j_S(x^*)}{J} \rightarrow 0$ при $J \rightarrow \infty$ (в противном случае невозможно было бы выполнение соотношений (4.8), (4.9)), то $\xi \sim \frac{2\kappa_T}{JA}$. Подставим это выражение в уравнение (4.9):

$$\frac{j_S(0)}{J} \frac{2\kappa_T}{A} - j_S(x^*) \left(x^* - \frac{2\kappa_T}{JA} \right) \sim \frac{J}{\kappa_T B}. \quad (4.11)$$

Из (4.11) нетрудно получить, что

$$\frac{j_S(0)}{J} \sim \frac{JA}{2B\kappa_T^2}, \quad (4.12)$$

а из (4.11) и (4.12) следует, что

$$\frac{JA}{2B\kappa_T^2} \frac{2\kappa_T}{A} - j_S(x^*)(x^*) \sim \frac{J}{\kappa_T B}$$

или

$$\frac{J}{\kappa_T B} - j_S(x^*)(x^*) \sim \frac{J}{\kappa_T B}$$

и, следовательно, $j_S(x^*) \sim 0$ при $J \rightarrow \infty$.

Таким образом, теоретическое рассмотрение вопроса образования анодных зон на катодно-поляризованных трехмерных электродах показало, что одними из причин возникновения таких зон являются следующие: возможность протекания как минимум двух электродных реакций, изменение концентрации электроактивного компонента при прохождении раствора через электрод, существенное различие в концентрациях разряжающихся на электроде компонентов, высокие значения габаритной плотности тока.

Выявленный экспериментальным путем эффект образования анодных зон на катодно-поляризованном электроде, возможность которого подтверждена теоретически, а также катодных зон на анодно-поляризованном электроде имеет важное практическое значение, как в процессах осаждения металлов на трехмерные электроды и их электрохимической регенерации, так и в других электрохимических процессах, протекающих с использованием ПТЭ, в том числе из углеграфитовых волокнистых материалов.

4.3. Исследование причин и условий возникновения анодных зон на катодно-поляризованном ПТЭ в процессе окислительно-восстановительной реакции

В связи с возросшим вниманием к явлению образования «анодных зон» на катодно поляризованном проточном электроде представляет интерес проанализировать результаты численных и экспериментальных исследований, полученных на углеродных волокнистых электродах в процессах катодного осаждения одного и двух металлов в зависимости от свойств системы электрод – раствор и условий электролиза.

Возникновение «анодных зон» на ПТЭ, как было упомянуто выше, авторами было теоретически обосновано в работах [19, 54, 57, 72]. Экспериментальное доказательство образования таких зон, приведенное ниже, осуществлено двумя методами: непосредственным измерением потенциала по толщине электрода в процессе электролиза и измерением изменения количества металла, осевшего на ПТЭ по его толщине. При этом прослежены тенденции возникновения «анодных зон» в зависимости от свойств системы электрод-раствор (электропроводностей раствора и электродного материала, толщины электрода, концентрации электроактивного компонента), габаритной плотности тока.

Рассмотрим результаты, полученные расчетными и экспериментальными методами при электроосаждении одного металла – меди – из сернокислого раствора на электрод с исходной постоянной электропроводностью по толщине электрода. Расчеты выполнены с использованием физико-математической модели, приведенной в 1-м разделе. При расчетах использовались следующие параметры системы электрод – раствор: $S_V = 200 \text{ см}^2/\text{см}^3$ – удельная реакционная поверхность УВМ; $\kappa_T = 0,2 \text{ См/см}$, $\kappa_G = 0,1 \text{ См/см}$ – соответственно удельная электропроводность УВМ и раствора; $z = 2$ – число электронов, участвующих в реакции, $m_V = 1 \text{ см}^3/\text{с}$ – объемная скорость потока раствора, $K_m = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$ – коэффициент массопереноса, $\alpha_{\text{Cu}} = 0,5$, $\alpha_{\text{H}} = 0,5$ – коэффициенты переноса соответственно для ионов меди и водорода, $i_0^{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, $i_0^{\text{H}} = 10^{-8} \text{ А/см}^2$ – токи обмена соответственно для меди и водорода, $\Delta E_{\text{Cu-H}} = 0,25 \text{ В}$ – разница между равновесными потенциалами меди и водорода.

Распределение поляризации по толщине электрода исследовалось на специальной электрохимической ячейке, схема которой приведена на рис. 4.1.

Ячейка состояла из катодной – 1 и анодной – 2 камер, изготовленных из полиметилметакрилата, разделенных ионообменной мембраной – 3. В катодном пространстве расположен сменный вкладыш, в который встав-

лялся УВМ – 7, ограниченный с фронтальной, близлежащей в аноду, стороны токонепроводящей полипропиленовой сеткой – 8, с тыльной медной перфорированной пластиной – 9, которая служила токоподводом к ПТЭ; анод – 10 представлял собою платиновую спираль. Раствор поступал в ячейку и выводился из нее с помощью штуцеров – 4. Потенциал в различных точках электрода измерялся с помощью капилляров Лuggина – 5.

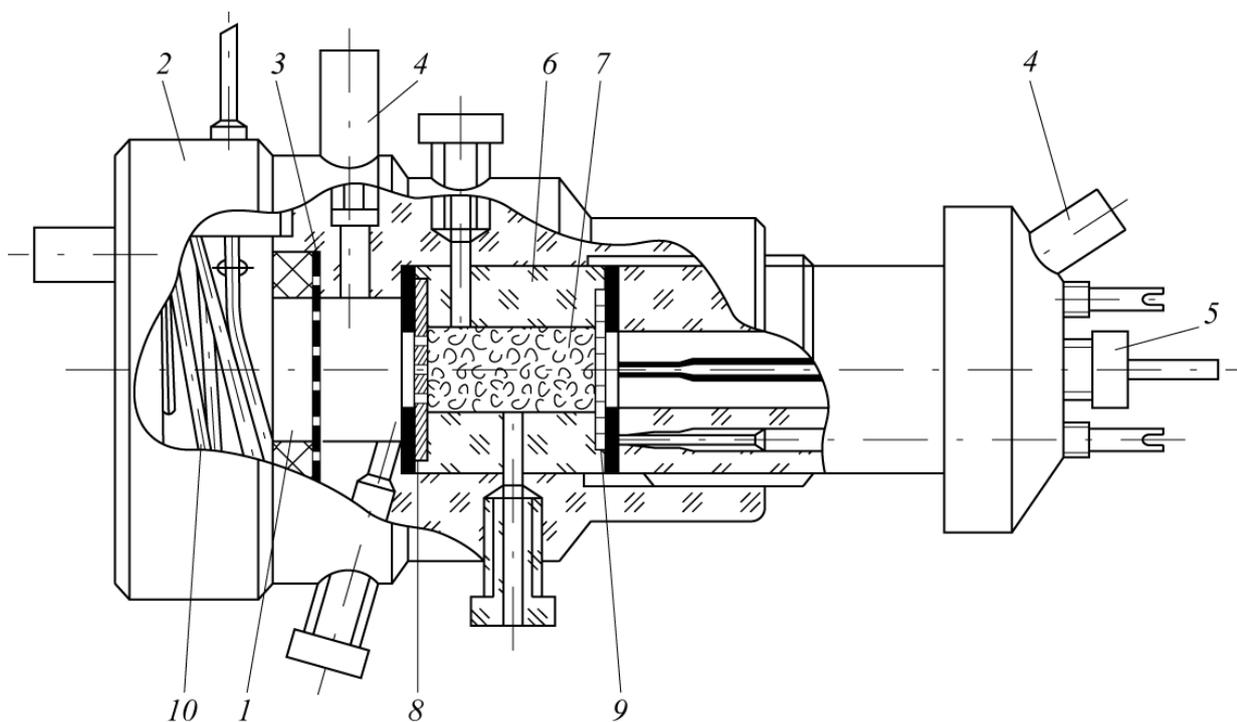


Рис. 4.1. Схема экспериментальной электрохимической ячейки для изучения распределения поляризации по толщине УВЭ (пояснения позиций даны в тексте)

Исследования выполнены на растворе с содержанием ионов меди $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л, серной кислоты 0,25 моль/л. В качестве катода использовали углеродный волокнистый материал типа ВНГ [28, 32, 37] с удельной электропроводностью 0,2 См/см. Электролиз проводили при тыльной подаче раствора в электрод с тыльным токоподводом. Содержание ионов меди в растворе определяли фотоколориметрическим и атомно-абсорбционным методами. Измерение разности потенциалов на границе электрод – электролит в заданных точках УВЭ осуществляли с помощью специальных зондов, позволивших исключить омические потери потенциала в УВЭ.

На рис. 4.2 приведены расчетные данные распределения поляризации электрода η по его толщине (x/L – относительная толщина электрода). Условия эксперимента: электрод – 1,4 см; скорость протока – 1 см/с, плотность тока (A/cm^2): 1 – 0,48, 2 – 0,96, 3 – 0,08.

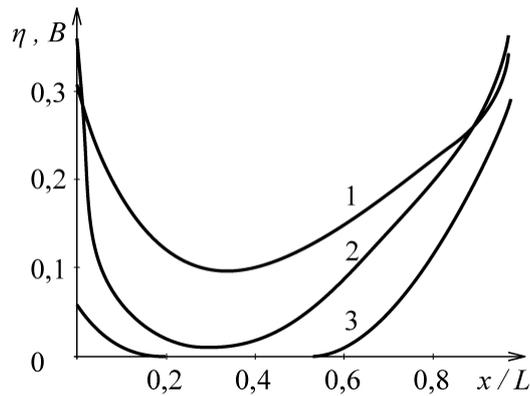


Рис. 4.2. Зависимость поляризации по толщине электрода при электроосаждении меди из сернокислого раствора $C_{Cu} = 10^{-4}$ моль/л. Электрод – 1,4 см; скорость протока – 1 см/с, плотность тока (A/cm^2): 1 – 0,48; 2 – 0,96; 3 – 0,08

С ростом тока происходит увеличение поляризации во всех частях электрода, при этом достигается максимальная степень извлечения металла. Дальнейшее увеличение габаритной плотности тока приводит к уменьшению поляризации в средней части электрода и увеличению на краях электрода, где достигается потенциал выделения водорода. График зависимости минимального значения поляризации от плотности тока проходит через минимум (рис. 4.3). Снижение поляризации в точке минимума с ростом тока, возможно, связано с более значительным ростом омических потерь в электроде по сравнению с ростом поляризации. Такой характер зависимости был обоснован в более ранних работах авторов [19, 54].

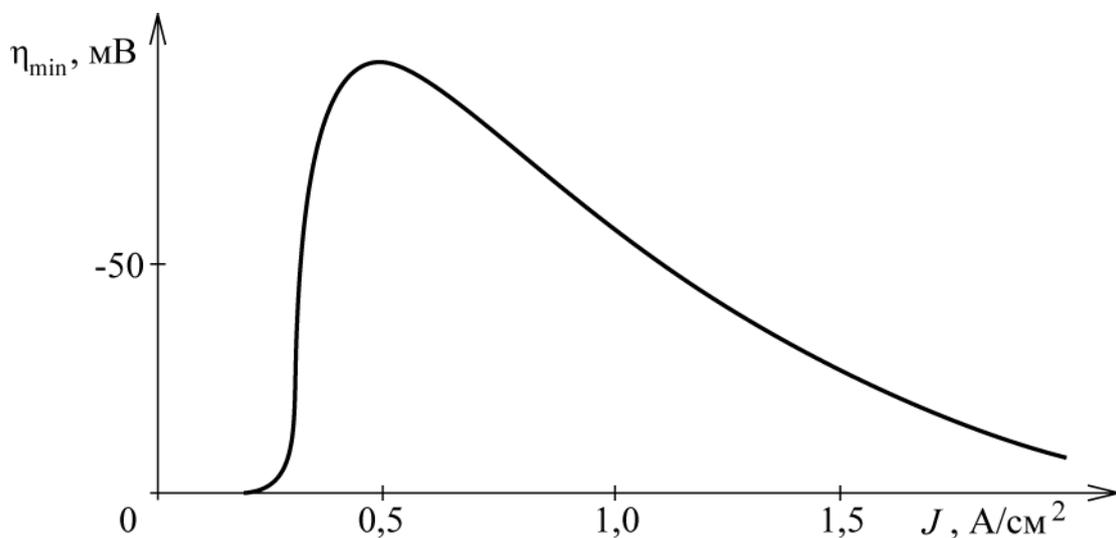


Рис. 4.3. Зависимость поляризации в точке минимума от габаритной плотности тока, условия эксперимента, аналогичные рис. 3.12

Выделение водорода вызывает значительное снижение поляризуемости на краях электрода, что вызывает перераспределение локальных плотностей тока к краям электрода. Значительное уменьшение поляризуемости на

краях электрода приводит к снижению поляризации в средней части электрода, что в определенных ситуациях может привести к смене знака тока в средней части электрода.

На рис. 4.4 приведен график распределения металла по толщине электрода при электроосаждении меди из сернокислого раствора в условиях, когда не обеспечивается разряд ионов меди на предельном диффузионном токе, а, следовательно, распределение поляризации по толщине электрода проходит через минимум в средней части электрода. Профиль осадка по толщине электрода отражает профиль поляризации, при этом в средней части электрода медь не осаждается вследствие высокого исходного сопротивления электродного материала (0,01 См/см), поскольку не достигается потенциал осаждения меди при выбранных условиях электролиза и концентрации ионов меди в растворе.

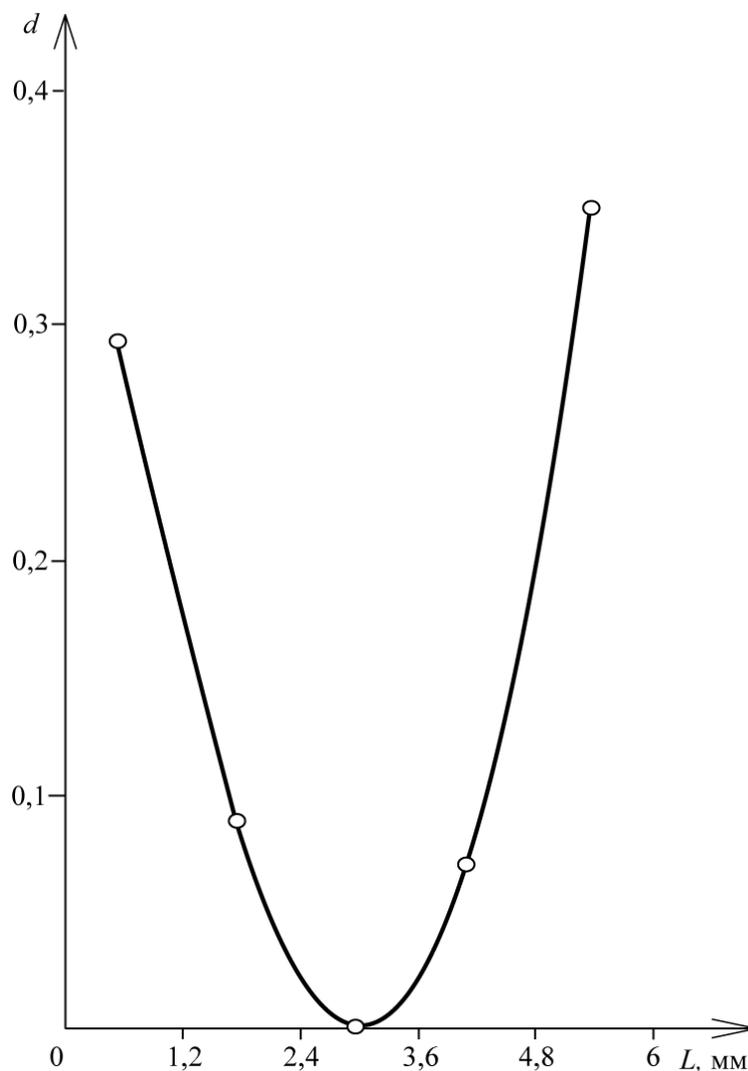


Рис. 4.4. Распределение металла по толщине электрода: d – отношение массы меди к массе УВМ; L – толщина электрода; J – 500 A/m^2 ; скорость протока $1,0 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{с}$; $[\text{Cu}]$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; время электролиза 180 мин; УВМ – АНМ

Результаты расчетов, приведенные на рис. 4.2 и 4.5, и данные по распределению металла по толщине электрода (рис. 4.5) показывают, что в средней части электрода поляризация минимальна, с увеличением толщины электрода и достаточно высоких плотностях тока в средней части электрода появляется «анодная зона».

Наглядным подтверждением образования «анодных зон» на катодно поляризованном УВЭ являются результаты, представленные на рис. 4.6 и 4.7.

На рис. 4.6 приведены данные измерения изменения поляризации в различных точках электрода по его толщине, в зависимости от габаритной плотности тока в процессе электроосаждения меди из сернокислого раствора. Удельные электропроводности раствора и материала электрода сравнимы и равны $\sim 0,1$ См/см. С увеличением плотности тока электрохимический процесс вытесняется на тыльную и фронтальную стороны электрода. При достижении потенциала выделения водорода с периферийных сторон катода происходит снижение поляризуемости и, соответственно, увеличение омических потерь в его объеме. Следствием этого является уменьшение поляризации в глубине электрода с увеличением габаритной плотности тока. При достаточно высоких плотностях тока (кривая 2 на рис. 4.6) в глубине катода появляются «анодные зоны», величина анодного потенциала в которых возрастает с ростом плотности тока.

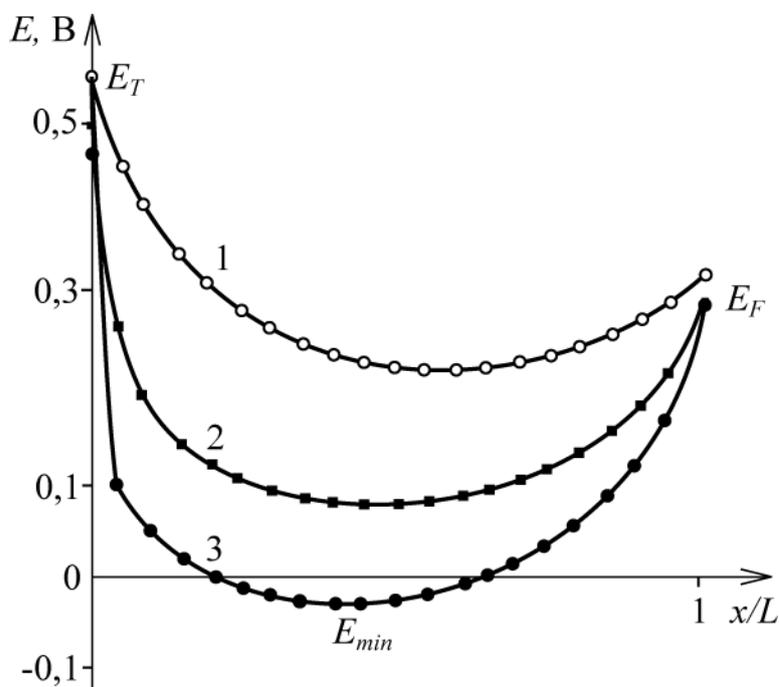


Рис. 4.5. Распределение потенциала по толщине электрода при электроосаждении меди из сернокислого раствора на УВЭ при толщине электрода (см): 1 — 0,25; 2 — 1,0; 3 — 2,0. E_T , E_F — потенциал на тыльной и фронтальной сторонах электрода

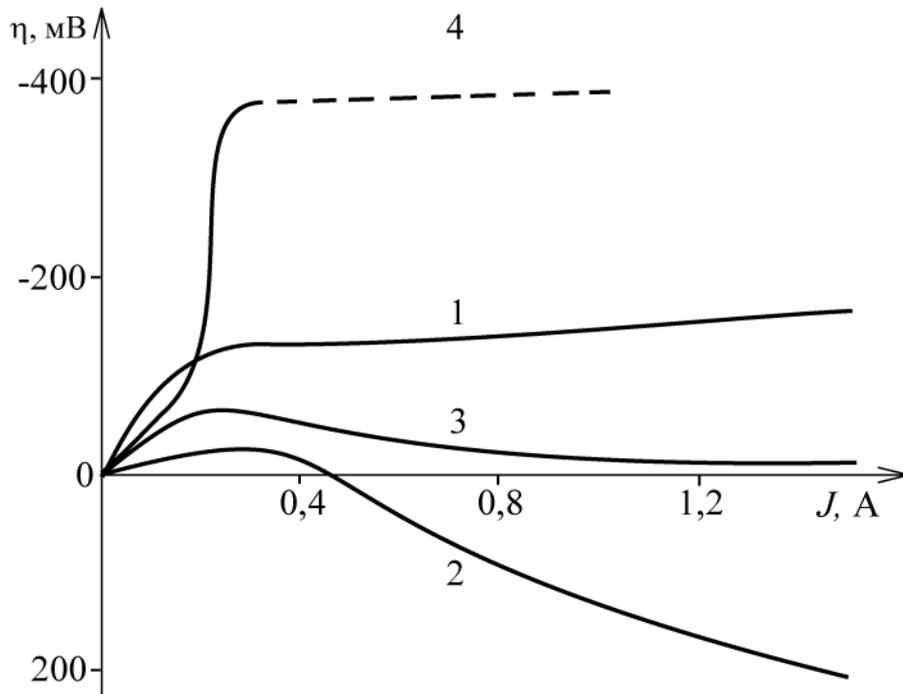


Рис. 4.6. Влияние габаритной плотности тока на поляризацию катода из УВМ:
 1 – тыльная сторона; 2 – расстояние от токоподвода 0,7 см;
 3 – расстояние от токоподвода 1,4 см; 4 – фронтальная сторона

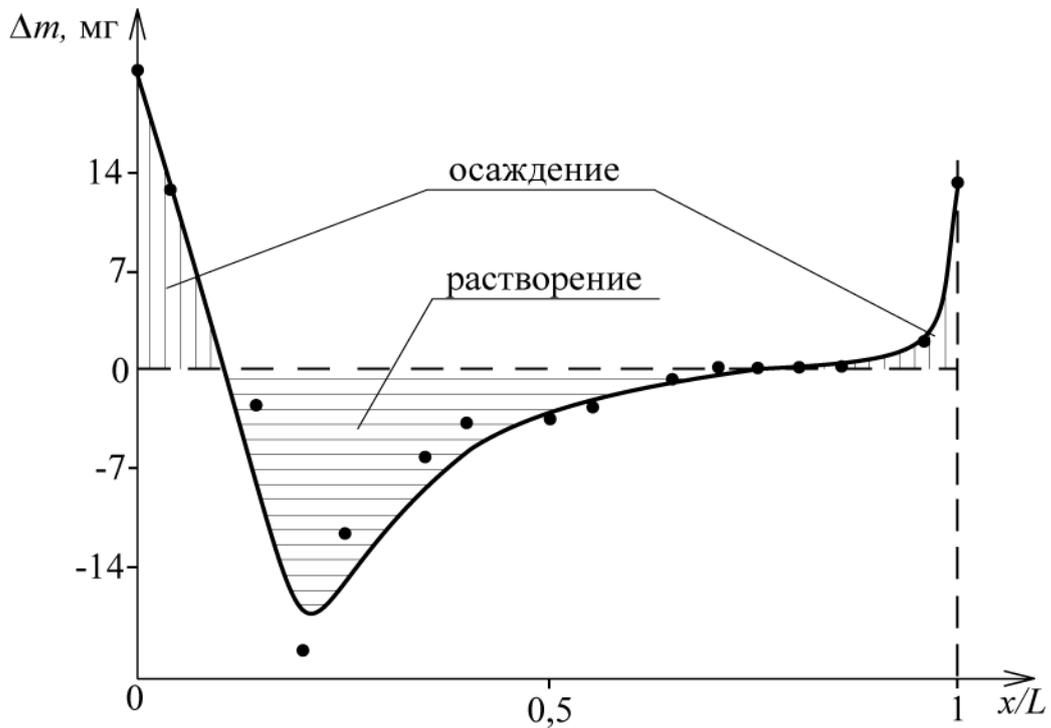


Рис. 4.7. Распределение меди по толщине катода из УВМ при электролизе из раствора сернокислой меди при габаритной плотности тока $1,5 \text{ A/cm}^2$

Приведенные на рис. 4.7 результаты показывают, что при определенных условиях электролиза в средней части электрода происходит растворение медного осадка и перераспределение его на тыльную и фронтальную стороны электрода. Электролиз проводили на электроде толщиной 4 см, составленном из УВМ с предварительно осажденной медью. Электронно-микроскопические исследования показали, что количество меди, осажденное на электроде, не обеспечивало сплошного покрытия (рис. 4.8), поэтому электропроводность электрода не сильно отличалась от электропроводности исходного УВМ.

Следует отметить, что такого рода явления, связанные с растворением ранее осажденного на УВЭ металла, наблюдались авторами при осаждении других металлов из различных растворов: цинка из щелочных, сернокислых и уксуснокислых растворов, палладия из азотнокислых растворов, кадмия из аммиачных растворов, золота и серебра из сернокислых тиомочевинных растворов; растворение железа при регенерации электролитов железнения. Причины растворения металлов, осажденных на УВК, наряду с причинами образования «анодных зон» будут рассмотрены далее.

Анализ расчетов показал, что неравномерность распределения профиля потенциала по толщине электрода связана со значительными омическими потерями в жидкой и твердой фазах электрода и изменением поляризуемости электрода. Потому можно предположить, что с ростом толщины электрода и концентрации реагента, как и с ростом плотности тока, вероятность образования «анодных зон» будет увеличиваться, т.к. с ростом концентрации ионов металла и толщины электрода поляризуемость электрода уменьшается. Представленные на рис. 4.9 и 4.10 расчетные данные зависимости минимального значения поляризации от концентрации ионов меди и толщины электрода подтверждают высказанное предположение.

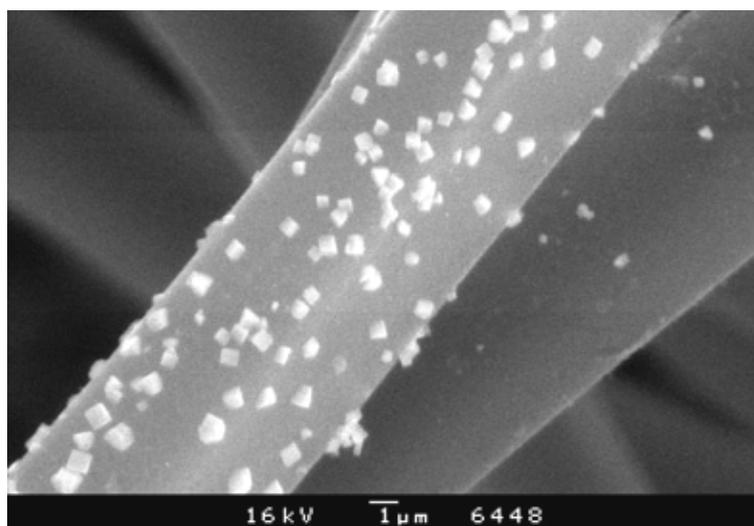


Рис. 4.8. Микрофотография осадка меди на УВМ

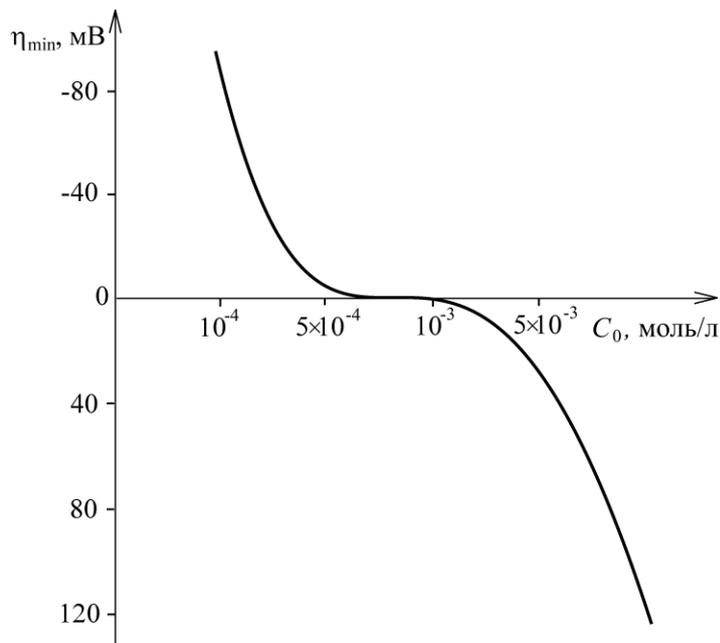


Рис. 4.9. Зависимость поляризации в точке минимума от исходной концентрации ионов меди в растворе

Результаты теоретических исследований показали, что равномерность распределения поляризации в проточном УВЭ улучшается с уменьшением габаритной плотности тока, исходной концентрации электроактивного компонента в растворе и толщины электрода, а также зависит от факторов, определяющих рассеивающую способность – увеличивается с увеличением электропроводности раствора и поляризуемости электрода. Возможность образования «анодных зон» на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде определяется совокупностью перечисленных факторов, влияющих на равномерность распределения поляризации по толщине электрода.

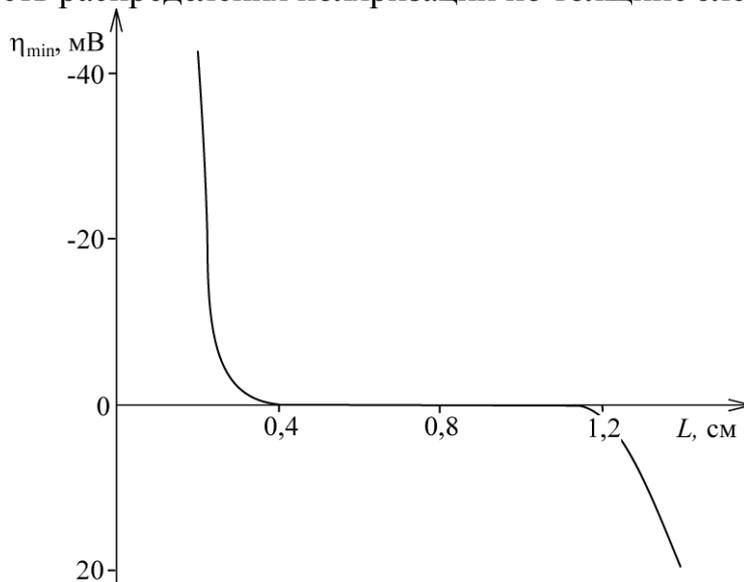


Рис. 4.10. Зависимость поляризации, в точке минимума, от толщины электрода

С целью проверки данных теоретических исследований и расчетов были проведены эксперименты, позволившие осуществить непосредственное измерение поляризации в различных точках электрода в зависимости от исходной концентрации ионов меди в растворе, габаритной плотности тока, толщины электрода, соотношения электропроводностей материала электрода и раствора.

В табл. 4.1 и на рис. 4.11 представлены экспериментальные результаты влияния исходной концентрации меди в растворе и габаритной плотности тока на распределение поляризации (η) по толщине электрода.

$$\eta = E_j - \varphi,$$

где E_j – значения потенциала, измеренного под током в заданной точке УВЭ; φ – равновесный потенциал медного электрода в исследуемом растворе в той же точке электрода.

Таблица 4.1

Значения поляризации по толщине УВЭ в зависимости от габаритной плотности тока и исходной концентрации ионов меди в растворе

C_{Cu} , моль/л	J , А/см ²	η_0^*	$\eta_{0,7}$	$\eta_{1,4}$	$\eta_{2,0}$
		мВ			
10^{-4}	0,1	-69	-248	-530	-625
	0,2	-295	-583	-612	-616
	0,4	-523	-620	-617	-628
	0,8	-630	-432	-525	-640
	1,6	-625	-273	-314	-633
10^{-3}	0,1	-60	-7	-51	-502
	0,2	-112	-23	-226	-587
	0,4	-165	-52	-257	-611
	0,8	-377	-284	-335	-639
	1,6	-528	-167	-319	-634
10^{-2}	0,1	-54	-3	-20	-72
	0,2	-87	-19	-51	-152
	0,4	-127	13	-59	-428
	0,8	-162	91	-26	-640
	1,6	-187	178	6	-637

* Нижний индекс обозначает расстояние от токоподвода, на котором измеряли потенциал.

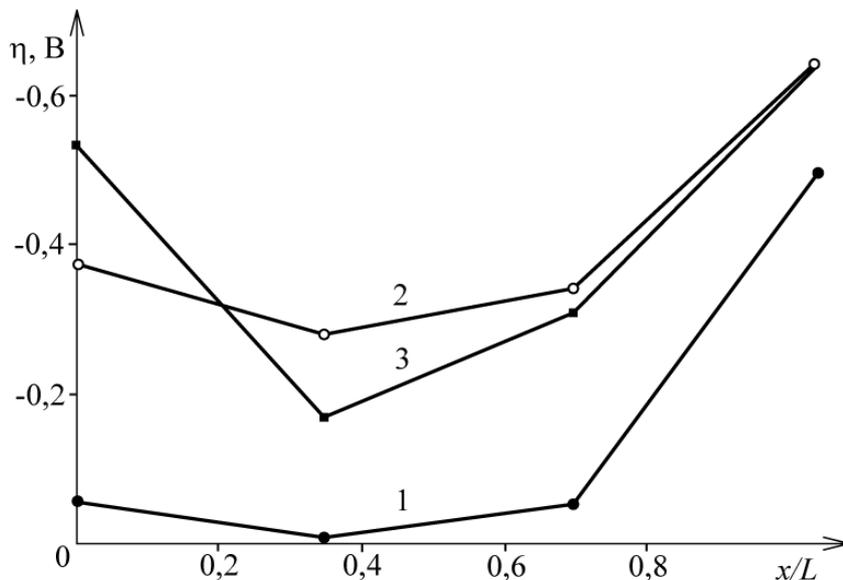


Рис. 4.11. Распределение поляризации по толщине электрода. Габаритные плотности тока (А/см^2): 0,1 (1); 0,8 (2); 1,6 (3), толщина электрода 2 см, исходная концентрация ионов меди 10^{-3} моль/л

Локальное значение концентрации ионов меди для расчета ϕ_R определяли путем отбора проб раствора в заданной точке УВЭ и их анализа. Отбор проб осуществлялся с помощью зондов специальной конструкции, используемых для измерения потенциала на границе волокна УВЭ – раствор электролита.

Видно, что с ростом габаритной плотности тока катодная поляризация монотонно возрастает на тыльной и фронтальной сторонах электрода (за исключением фронтальной стороны при $[\text{Cu}] = 10^{-4}$ моль/л). При данной концентрации меди в растворе на фронтальной стороне электрода сразу устанавливается значение поляризации, ограниченное потенциалом интенсивного выделения водорода. При этом локальное значение тока по водороду значительно увеличивается с ростом габаритной плотности тока, потенциал же под током не меняется, поляризуемость на фронтальной стороне мала. При этом катодная поляризация внутренних областей УВЭ с ростом габаритной плотности тока проходит через экстремум, увеличивается неравномерность распределения поляризации (см. рис. 4.11), происходит вытеснение электрохимического процесса на края электрода. Такой характер распределения поляризации обусловлен опережающим темпом роста омических потерь в твердой и жидкой фазах электрода по сравнению с приростом поляризации из-за малой поляризуемости внешних сторон электрода с ростом габаритной плотности тока.

Увеличение исходной концентрации ионов меди в растворе уменьшает катодную поляризацию внутренних областей электрода и увеличивает неравномерность ее распределения (рис. 4.12). При исходной концентрации

ионов меди в растворе 10^{-2} моль/л, начиная с габаритной плотности тока $0,4 \text{ A/cm}^2$ на внутренних участках катодно-поляризованного УВЭ регистрируются анодные значения поляризации (см. табл. 4.3). Такое поведение поляризации связано с уменьшением поляризуемости тыльной и фронтальной сторон электрода при увеличении концентрации ионов меди в растворе. Следствием уменьшения поляризуемости внешних слоев электрода является увеличение омических потерь в его объеме и, соответственно, возрастает неравномерность распределения потенциала по толщине электрода.

На рис. 4.13 и в табл. 4.2 приведены результаты измерения поляризации по толщине электрода в зависимости от толщины электрода. Характер распределения поляризации по толщине электрода при выбранных условиях электролиза не зависит от толщины электрода.

Увеличение габаритной плотности тока приводит к увеличению катодной поляризации тыльной и фронтальной сторон электрода, поляризация внутренних частей электрода проходит через экстремум. На электроде толщиной 4 см уже при небольших значениях габаритной плотности тока во внутренних частях электрода фиксируется анодная поляризация. С ростом толщины электрода возрастает неравномерность распределения поляризации по толщине электрода и появление анодно поляризованной области внутри электрода.

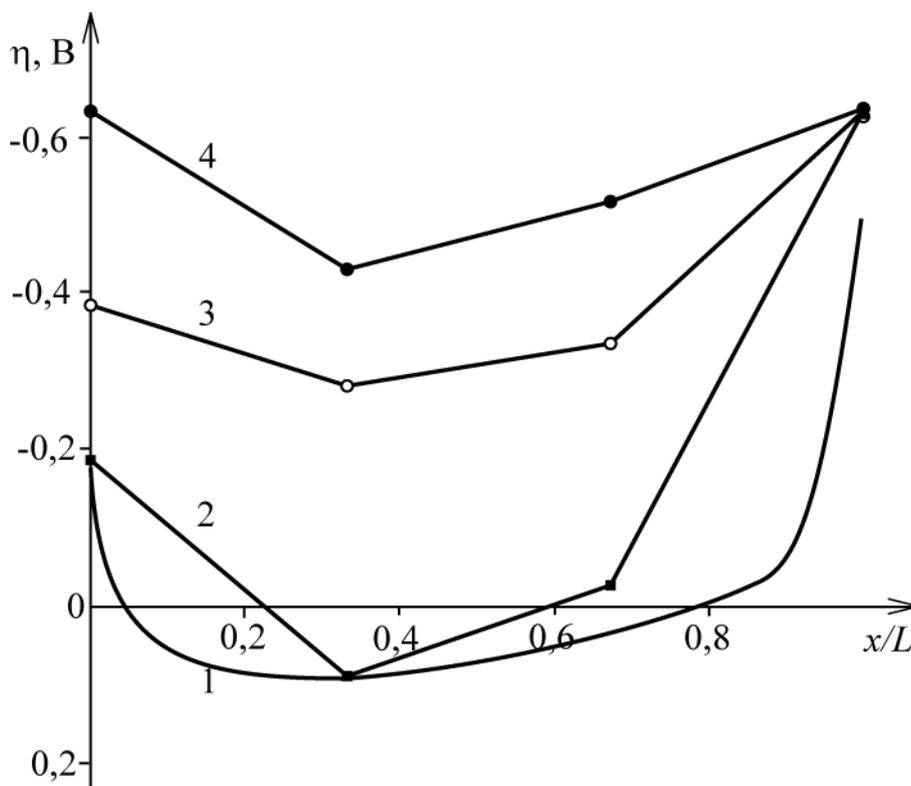


Рис. 4.12. Распределение поляризации по толщине электрода при исходных концентрациях ионов меди в растворе (моль/л): 10^{-2} (1, 2); 10^{-3} (3); 10^{-4} (4), толщина электрода 2 см. Кривая 1 получена расчетным методом

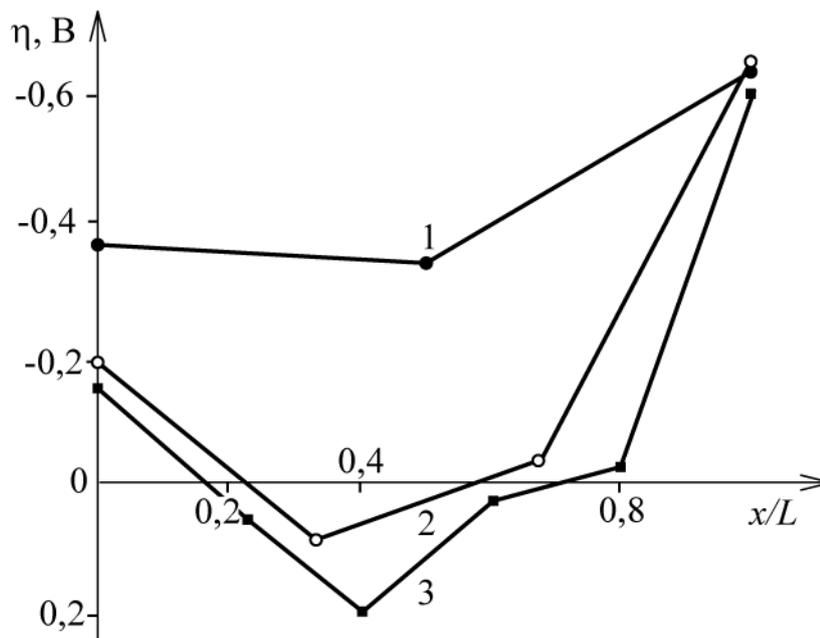


Рис. 4.13. Распределение поляризации по толщине электрода.
Толщина электрода (см): 1 (1), 2 (2), 4 (3), габаритная плотность тока $0,8 \text{ А/см}^2$,
исходная концентрация ионов меди 10^{-2} моль/л

Таблица 4.2

Значения поляризации по толщине УВЭ в зависимости от габаритной плотности тока на электродах толщиной 1 и 4 см, $C_{\text{Cu}} = 10^{-2}$ моль/л

$J, \text{ А/см}^2$	η_0^*	$\eta_{0,5}$	$\eta_{1,0}$	$\eta_0^{*)}$	$\eta_{0,8}$	$\eta_{1,6}$	$\eta_{2,4}$	$\eta_{3,2}$	$\eta_{4,0}$
	мВ				мВ				
0,1	-69	-27	-312	-42	3	3	2	-36	-212
0,2	-120	-62	-439	-74	17	29	12	-68	-413
0,4	-169	-99	-547	-108	18	87	18	-49	-537
0,8	-383	-347	-631	-164	34	204	31	-16	-592
1,6	-547	-316	-636	-226	70	285	49	0	-609

* Нижний индекс обозначает расстояние от токоподвода, на котором измеряли потенциал.

Влияние соотношения электропроводностей УВЭ и раствора на распределение поляризации по толщине электрода изучалось на УВМ типа ВНГ – $\kappa_T = 0,2 \text{ См/см}$; КНМ – $\kappa_T = 0,01 \text{ См/см}$; ВНГ – предварительно равномерно покрытом осадком меди $\kappa_T = 2,0 \text{ См/см}$.

Увеличение габаритной плотности тока приводит к увеличению неравномерности распределения поляризации по толщине электрода (табл. 4.3), происходит относительное вытеснение электрохимического процесса на края электрода.

Таблица 4.3

Значения поляризации по толщине УВЭ в зависимости от габаритной плотности и соотношения электропроводностей УВЭ и раствора, удельная электропроводность раствора $0,1 \text{ См/см}$, $C_{\text{Cu}} = 10^{-2} \text{ моль/л}$

$J, \text{ А/см}^2$	η_0	$\eta_{0,7}$	$\eta_{1,4}$	$\eta_{2,0}$	$J, \text{ А/см}^2$	η_0	$\eta_{0,7}$	$\eta_{1,4}$	$\eta_{2,0}$
	мВ					мВ			
$\kappa_T \gg \kappa_G$					$\kappa_T \ll \kappa_G$				
0,1	-2	-2	-23	-61	0,1	-120	-27	-21	-40
0,2	-4	-4	-42	-78	0,2	-269	-40	-35	-53
0,4	-9	-8	-60	-116	0,4	-334	-56	-47	-64
0,8	-15	-14	-101	-247	0,8	-468	-74	-60	-81
1,6	-28	-154	-310		1,6	-538	-80	-65	-90

В исследованном интервале плотностей тока анодная поляризация в средней части электрода отмечена только для случая сравнимых исходных электропроводностей раствора и УВМ (рис. 4.14). В случае, когда $\kappa_T \gg \kappa_G$, наибольшая поляризация характеризует фронтальную сторону электрода, в противоположной ситуации $\kappa_T \ll \kappa_G$ – тыльную сторону электрода (рис. 4.14).

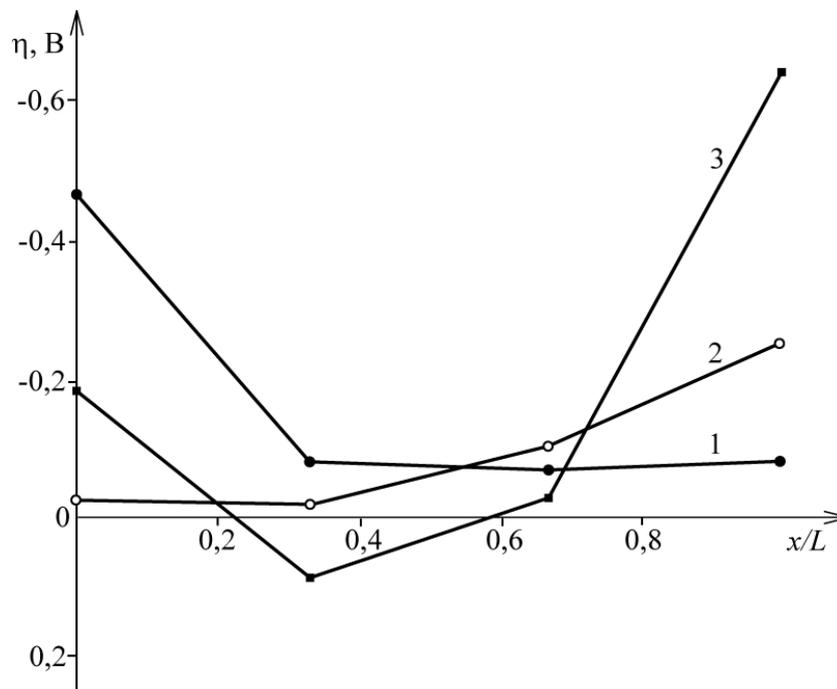


Рис. 4.14. Распределение поляризации по толщине электрода. Соотношения удельных электропроводностей материала электрода и электролита: $\kappa_T \ll \kappa_G$ (1), $\kappa_T \gg \kappa_G$ (2), $\kappa_T \approx \kappa_G$ (3), толщина электрода 2 см, габаритная плотность тока $0,8 \text{ А/см}^2$

Приведенные выше результаты показывают, что вероятность образования анодных зон возрастает с ростом плотности тока, толщины электрода, и зависит от разницы в электропроводности электродного материала и электролита. Эти результаты получены на начальной стадии электролиза, когда выделившийся металл существенно не изменяет электропроводности электрода из УВМ.

Явление образования «анодных зон» на катодно-поляризованном УВЭ было рассмотрено также на практически важной системе: УВЭ – сернокислый тиокарбамидный раствор, содержащий ионы благородных металлов – серебра и золота. Такого рода растворы получают при добыче этих металлов из руд согласно сорбционной технологии. Ниже приведены результаты исследования электроосаждения золота и серебра на УВЭ из указанного раствора с учетом разряда ионов водорода. Результаты получены численным методом с использованием приведенных в данной монографии физико-математических моделей процесса электроосаждения металлов на проточные трехмерные электроды.

Состав раствора (моль/л): золото $(0,5-5,0) \cdot 10^{-5}$, серебро $10^{-3}-10^{-5}$, тио-мочевина – 1,0, серная кислота – 0,25; удельная электропроводность раствора 0,1 См/см, реакционная поверхность электрода $260 \text{ см}^2/\text{см}^3$, пористость 0,92. Кинетические параметры: коэффициенты диффузии золота и серебра $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, токи обмена золота и серебра $10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$, ток обмена водорода $10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$, число электронов при разряде ионов золота, серебра и водорода $z = 1$, коэффициент переноса для всех ионов $\alpha = 0,5$, равновесные потенциалы $E_{\text{Au}} = 0,11 \text{ В}$, $E_{\text{Ag}} = (-0,07 \text{ В})$.

На рис. 4.15 и 4.16 представлены результаты распределения потенциала по толщине электрода в процессе электроосаждения серебра из сернокислого тиокарбамидного раствора. На рис. 4.16 показано влияние плотности тока на распределение поляризации (на тыльной, фронтальной сторонах электрода и в точке минимума) в зависимости от плотности габаритного тока для различных отрезков времени электролиза. Эти данные наглядно показывают возможность исчезновения и образования «анодных зон» в процессе электролиза при осаждении даже одного металла в зависимости от плотности тока и времени электролиза. В случае электроосаждения на проточном трехмерном электроде двух и более металлов (как, очевидно, и протекания двух и более реакций) понятие «анодных зон» становится условным или относительным в зависимости от величины потенциала, при котором может осуществляться та или иная реакция. Вероятность и скорость протекания конкретной реакции будут определяться термодинамическими и кинетическими характеристиками системы, процесса.

Изменяющийся в процессе электролиза осаждающимся металлом профиль поляризации электрода (или потенциала для конкретной реакции) по толщине электрода может привести к тому, что для одной из реакций потенциал не будет соответствовать ее протеканию, т.е. будет анодным.

Изменение профиля потенциала по толщине электрода с ростом плотности тока, в частности, снижение в его средней части (например, при высоких плотностях тока), может привести к тому, что металл, выделившийся при более отрицательном потенциале, осаждаться не будет. При этом возможно растворение ранее (или предварительно) выделившегося металла. Таким образом, для более электроотрицательного металла в средней части электрода будет «анодная зона». Экспериментальное подтверждение такого перераспределения процесса по толщине электрода на примере электроосаждения меди приведено выше (см. рис. 4.3, 4.4).

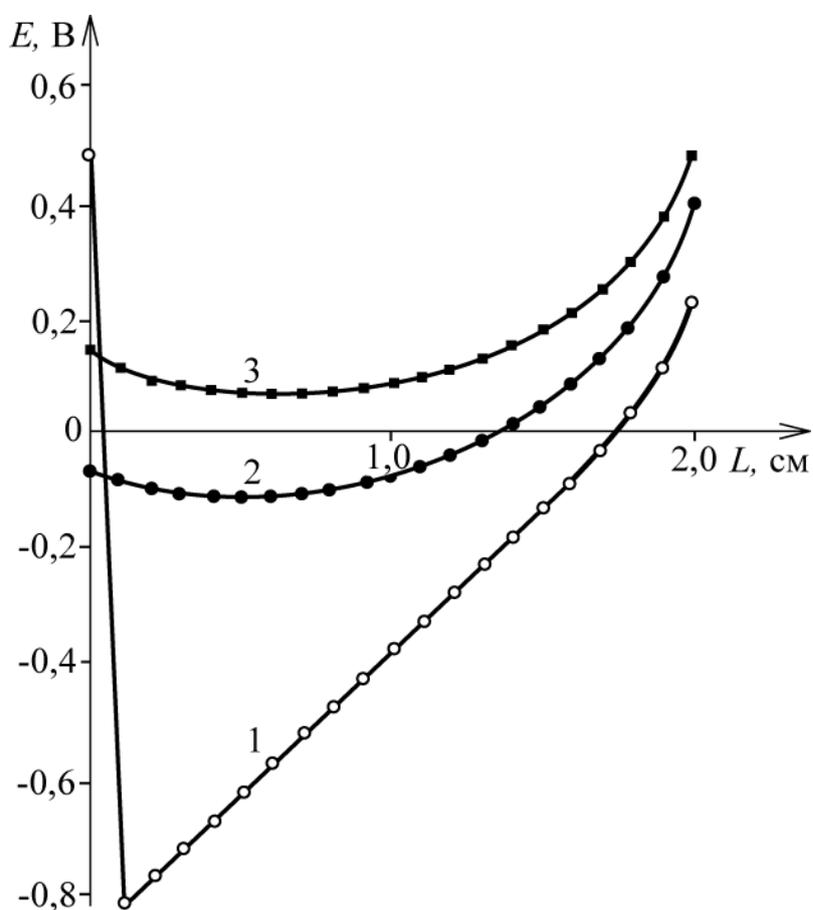


Рис. 4.15. Распределение потенциала по толщине электрода из УВМ.
 Время электролиза (мин): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 60;
 габаритная плотность тока $0,2 \text{ А/см}^2$;
 удельная электропроводность $\kappa_T = 0,005 \text{ См/см}$

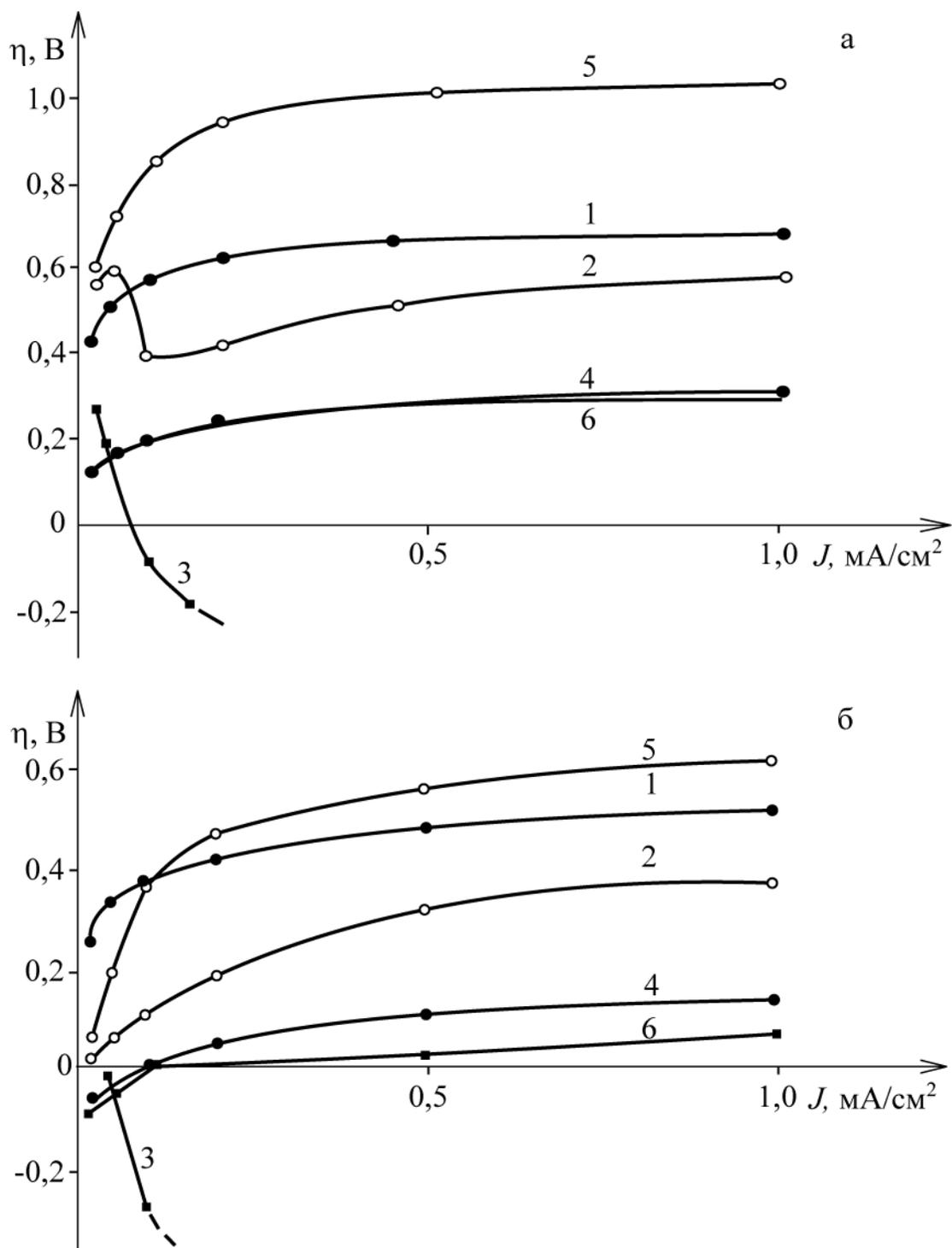


Рис. 4.16. Зависимость поляризации тыльной (1, 4), фронтальной (2, 5) сторон электрода и в точке минимума поляризации (3, 6) от плотности тока. $L = 2$ см; $\kappa_T = 0,005$ См/см; время электролиза: 1, 2, 3 – в начальный момент (а); 4, 5, 6 – через 60 мин (б)

Очевидно, что протекание на электроде нескольких параллельных реакций усложнит их физико-математическое описание. В то же время возможны ситуации, когда одна или более реакций будут сопровождаться анодными участками в средних частях электрода. Последнее наглядно подтверждается расчетными и экспериментальными данными, полученными при электроосаждении Au и Ag из сернокислого тиомочевинного раствора. При этом заслуживающим внимание является как факт появления, так и исчезновения «анодных зон» в процессе электролиза, т.е. по мере осаждения металла или сплава металлов (рис. 4.17, 4.18).

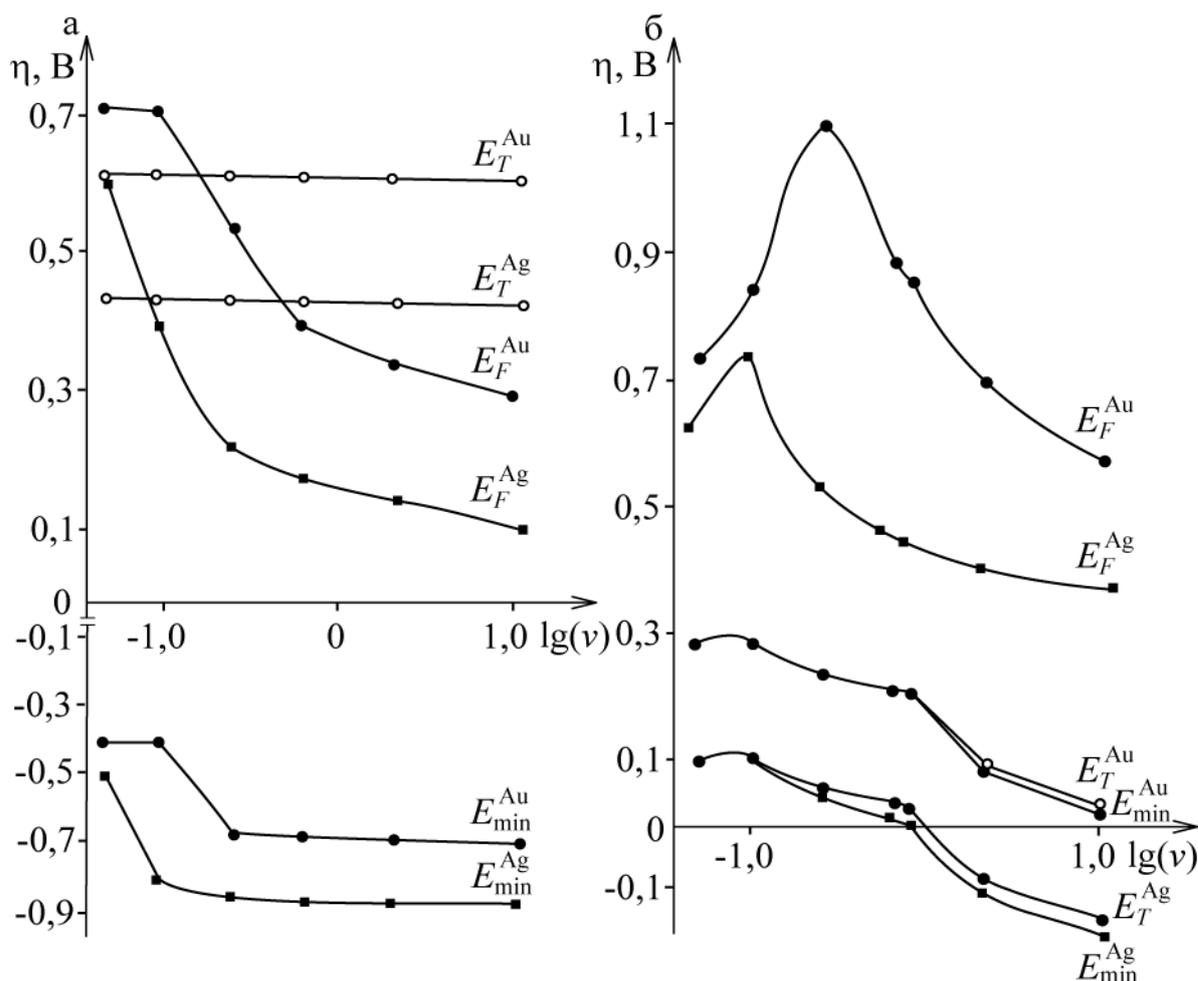


Рис. 4.17. Зависимость поляризации процессов осаждения золота и серебра от скорости протока электролита.

Тыльная (E_T^{Au} , E_T^{Ag}) сторона электрода, фронтальная сторона электрода

(E_F^{Au} , E_F^{Ag}), точка минимума поляризации (E_{min}^{Au} , E_{min}^{Ag}):

а – в начальный момент электролиза;

б – через 60 мин, плотность тока $0,2 \text{ A/cm}^2$,

$L = 2,0 \text{ см}$, $\kappa_T = 0,005 \text{ См/см}$

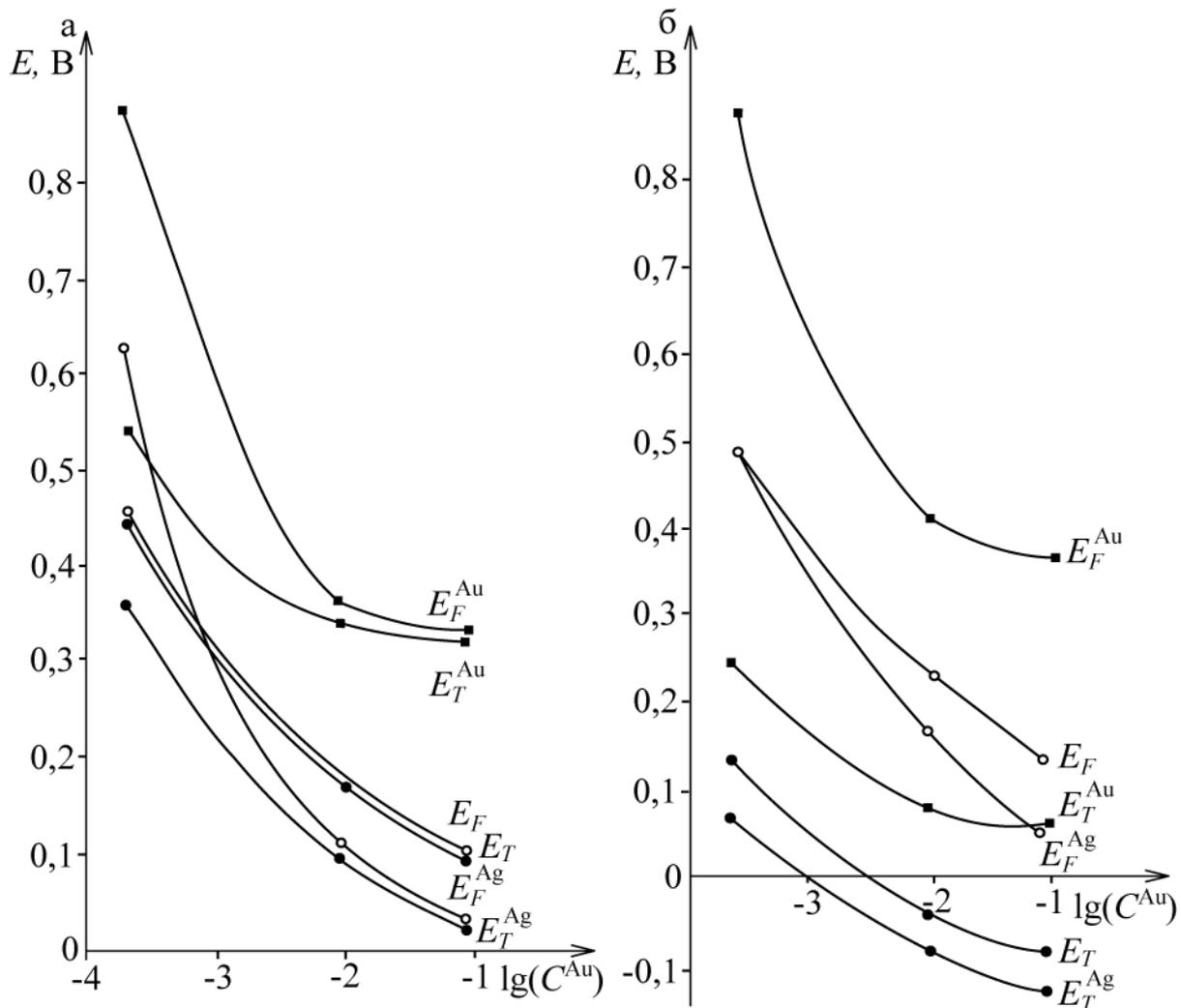


Рис. 4.18. Зависимость потенциала и поляризации процессов разряда золота и серебра от исходной концентрации золота в растворе.

Тыльная (E_T^{Au} , E_T^{Ag}) сторона электрода,

фронтальная сторона электрода (E_F^{Au} , E_F^{Ag}):

а – в начальный момент электролиза,

б – через 60 мин; $J = 0,2 \text{ A/cm}^2$ Толщина электрода – 2 см.
 $[\text{Ag}] = 10^{-3} \text{ моль/л}$

Эти данные подтверждают, что понятие «анодных зон» на катодно поляризованном электроде является относительным. То есть при протекании параллельно двух и более реакций возможна ситуация, когда для одной или двух реакций электрод или его области будут являться анодными, а для другой – катодными.

В реальных системах, например, при осаждении металлов на катоды из углеродных волокнистых материалов образование «анодных зон» наблюдается при высоких плотностях тока, высоких скоростях протока раствора, а также при высокой концентрации металла и низкой электропроводности электрода или раствора, на электродах больших толщин. Остановимся не-

сколько подробнее на результатах исследований и возможных причинах возникновения и исчезновения «анодных зон» на катодно поляризованном трехмерном электроде, в частности, в процессах, связанных с осаждением металлов на УВМ.

Скорость и вероятность протекания того или иного электрохимического процесса на УВМ будет определяться профилем потенциала и зависящим от него профилем поляризации индивидуальных реакций. Профиль потенциала электрода будет определяться омическими свойствами системы, то есть сопротивлением электрода, раствора и сопротивлением электрохимической реакции, проявляющимися в поляризации и реализующимися на границе волокна – раствор.

Распределение электрохимического процесса по толщине электрода происходит в соответствии с соотношением перечисленных сопротивлений. Очевидно, что соотношение этих сопротивлений в процессе электролиза будет меняться по следующим причинам. Во-первых, за счет поляризационного сопротивления, которое будет разным на различных участках электрода (распределено по толщине за счет профиля поляризации); во-вторых, за счет изменения сопротивления твердой фазы электрода в результате осаждения металла или сплава; в-третьих, за счет изменения сопротивления раствора в результате возможного газовыделения (например, водорода), а также зарастания порового пространства металлом (эффективное сопротивление раствора будет меняться), что важно для низкоэлектропроводных систем. Следует также учитывать впервые установленный авторами факт изменения сопротивления электродов из углеродных волокнистых материалов при катодной и анодной поляризации в процессах, не сопровождающихся выделением металла (электролиз в водных растворах кислот, щелочей солей щелочных металлов) [11–15, 17, 37].

Очевидно, что все эти явления обуславливаются перераспределением параметров, характеризующих электрохимический процесс (потенциала, поляризации, локальных плотностей токов и концентрации электроактивных компонентов) по толщине электрода. Ясно также, что эти изменения носят локальный, непрерывно изменяющийся по толщине электрода характер. Например, как осаждение металла, так и выделение газообразного водорода и изменение сопротивления углеграфитовой основы (в процессах, не сопровождающихся выделением металлов) в первую очередь реализуются на краях электрода. Не вызывает сомнений также факт, что изменения абсолютных значений рассмотренных сопротивлений и их соотношений зависят от исходных параметров системы, природы электрохимических реакций, условий электролиза.

Большой объем экспериментальных и расчетных (с использованием приведенных в данной монографии математических моделей) исследований показал, что вероятность образования «анодных зон» и область «анод-

ной зоны» внутри электрода возрастает с ростом толщины электрода, габаритной плотности тока, увеличением концентрации электроактивного компонента, уменьшением электропроводности электрода и раствора, снижением поляризуемости электрохимической реакции, увеличением тока обмена парциальных реакций. Если влияние первых факторов в различной степени рассмотрено в литературе, то последние причины практически не обсуждались, в то время как вольтамперная характеристика электрохимической реакции будет влиять на распределение процессов по толщине электрода. При этом различные участки трехмерного электрода будут отвечать различным участкам поляризационной кривой (в общем случае). Например, для реальных процессов наиболее вероятна следующая картина: по краям электрода электрохимический процесс выделения металла реализуется на предельном диффузионном токе или сопровождается выделением водорода, в то время как в средней части электрода значения потенциала соответствуют начальному участку вольтамперной кривой. Очевидно, что при этом сопротивление различных участков системы электрод – раствор будет различным, даже без газовыделения или осаждения металла. Поскольку поляризуемость системы УВЭ – раствор уменьшается с ростом тока обмена, то вероятность возникновения «анодных» участков для такой парциальной реакции выше, чем для реакции с меньшими значениями тока обмена. Все это подтверждено расчетами для систем, содержащих два-четыре электроактивных компонента, например, серебро – водород, медь – водород или золото – серебро – водород – кислород [19, 37, 52–54, 57]. Рассмотрены также случаи, когда осаждается один или два металла, исходное сопротивление электрода в начальной фазе электролиза постоянно по толщине электрода, а также изменяется дискретно или непрерывно по заданному закону. При этом, для электрода с исходной переменной по толщине электрода электропроводностью вероятность образования «анодных зон» выше, чем для электродов с постоянной исходной электропроводностью по толщине электрода.

В работе [57] показано, что возникновение «анодных зон» определяется также взаимным расположением векторов тока и скорости потока раствора сквозь объем электрода. При этом необходимо учитывать месторасположение токоподвода к УВЭ и направление подачи раствора в электрод.

Применение физико-математических моделей, позволяющих изучать работу трехмерных проточных электродов в динамике [19, 54, 57, 72], позволило выявить ряд новых интересных не описанных ранее явлений, связанных с «анодными зонами» на катодно-поляризованном УВЭ. Так, например, показано, что эти зоны могут возникать или исчезать в процессе осаждения металлов (рис. 3.27, 3.28). Кроме того, совместное осаждение двух металлов может привести к тому, что один из металлов (обычно более электроотрицательный) перестает осаждаться на отдельных участках элект-

трода, в то время как более электроположительный – осаждается по всей толщине электрода [32, 34, 37, 57]. Это связано, по-видимому, с перераспределением электрохимических процессов по толщине электрода в результате изменения омических свойств системы – перераспределения соотношений электропроводностей раствора и электрода, возникновения поляризационного сопротивления, а также появления «анодных зон».

Практически не изучено влияние перенапряжения водорода, кислорода и (или) параллельных реакций восстановления ионов металла на УВМ и на металлах, которые осаждаются в процессе электролиза. Этот фактор также влияет на распределения электрохимического процесса по толщине электрода, а, следовательно, на эффект возникновения «анодных зон» на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде, в том числе из УВМ. Так нами экспериментально показано, что при более низком перенапряжении выделения водорода на выделяющемся металле осадок (Pt, Pd) распределен по толщине УВЭ более равномерно, чем при высоком перенапряжении выделения водорода на металле (Cd, Pb, Zn) [34, 37].

Растворение металла, осажденного на УВЭ, может осуществляться за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы: металл – раствор электролита – углеродный волокнистый материал. Как правило, углеродный материал при этом является катодом, металл – анодом, на катоде реализуется реакция восстановления молекулярного кислорода, при этом разница в потенциалах катодной и анодной реакций может составлять 0,9–1,1 В. Обсуждение влияния этого эффекта на электроосаждение металлов на УВЭ и возможных причин образования «анодных зон» на катодно поляризованном ПТЭ в литературе авторам не известны, за исключением своих работ [12, 39, 40].

Теоретических исследований электроосаждения металлов на ПТЭ из углеродных волокнистых материалов с использованием методов математического моделирования, позволяющих учитывать эффект образования короткозамкнутой электрохимической системы, а также изменение свойств УВМ при электродной поляризации (катодной или анодной) за счет изменения поверхностных свойств волокон УВМ (окислении или восстановлении поверхностных соединений углерода), в литературе также не найдено. Исследования в этом направлении находятся на стадии накопления экспериментальных данных. Поэтому проанализируем результаты, касающиеся этих вопросов, с рассмотренной нами ранее позиции – отсутствие или растворение выделившегося ранее металла.

Растворение металла с УВЭ за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС) может иметь положительный или отрицательный эффект. Положительный – в случае растворения металла с целью его концентрирования или отделения основного металла от сопутствующих

металлов, отрицательный – в случае электроосаждения (электроизвлечения) металлов.

Растворение осадка золота и серебра, выделившегося на углеродных волокнистых электродах в промышленной технологии извлечения этих металлов из сернокислых тиомочевинных элюатов [37] в случае отключения электролизера от источника питания постоянным током, – факт хорошо известный. Растворение указанных металлов происходит за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы: Au (Ag) – сернокислый тиомочевинный элюат – УВМ в присутствии окислителя – продуктов разложения тиомочевины и кислорода. Интенсивная прокачка раствора сквозь объем электрода способствует и усиливает процесс растворения выделившихся металлов.

Эффект растворения металлов за счет работы КЭС изучен при электроосаждении и последующем растворении цинка, кадмия, палладия серебра из различных по природе растворов [12, 37, 39, 40]. На примере электроосаждения и последующего растворения цинка из цинкатных, сернокислых и уксуснокислых растворов показано влияние на процесс растворения цинка различных факторов. Растворение металла, осажденного на УВЭ, наиболее эффективно при прокачке раствора сквозь объем электрода и улучшается при увеличении скорости потока раствора за счет насыщения раствора кислородом, улучшения его подвода к поверхности электрода и отвода продуктов реакции. Например, увеличение скорости циркуляции раствора сквозь объем УВЭ с 0,1 до 0,45 мл/см²·с ускоряет процесс растворения цинка примерно в три раза. Процесс растворения наиболее эффективен при использовании низкоомных УВМ с высокой реакционной поверхностью. Замена углеродного волокнистого материала типа КНМ (высокоомного) на УВМ типа ВИНН-250 (низкоомного) приводит к росту скорости растворения цинка, осажденного на УВЭ, на 40 % в неподвижном электролите, а при циркуляции раствора сквозь объем электрода это увеличение составляет 2–2,5 раза. При растворении цинка, осажденного на УВЭ в фоновом электролите за счет работы КЭС, можно получать растворы с концентрацией цинка 10–12 г/л, что соответствует его содержанию в электролитах цинкования. Лимитирующей стадией процесса растворения в КЭС является катодная реакция восстановления растворенного кислорода, поляризация составляет 1,2 В.

Показано, что кадмий, электроосажденный из цианистого раствора, и аммоний – из сернокислого, хорошо растворяются за счет работы КЭСЖ: кадмий – раствор электролита – УВМ в фоновом растворе электролита кадмирования. Возможность растворения кадмия за счет работы КЭС обусловлена значительной разницей в стационарных потенциалах кадмиевого и графитового электродов, которая изменяется в интервале 0,8 – 1,1 В (в зависимости от состава электролита).

Интересными также являются результаты, полученные при электроосаждении палладия из азотнокислых и солянокислых растворов с последующим растворением палладия с УВЭ за счет работы КЭС. Осажденный на углеродный волокнистый электрод палладий растворяется в 3,5 М растворе HNO_3 без наложения внешнего напряжения за счет работы КЭС: палладий – раствор электролита – УВМ. Скорость растворения палладия зависит от природы и состава раствора, из которого осуществляли электроосаждение палладия. Катодный осадок, полученный в процессе электроосаждения из азотнокислого раствора, растворяется в 4–4,5 раза быстрее катодного осадка, полученного из солянокислого раствора. Причиной существенного различия скоростей растворения в азотной кислоте палладия, осажденного из азотно- и солянокислого растворов, является наличие в катодном осадке абсорбированного водорода, окисление которого предшествует растворению палладия. Вклад этого процесса существенно ниже для катодных осадков, полученных в процессе электроосаждения из азотнокислых растворов. Разница стационарных потенциалов в азотнокислом растворе УВМ и палладия, осажденного на УВМ, составляет 0,65–0,9 В, что обеспечивает растворение палладия за счет работы КЭС. При совместном осаждении на УВЭ палладия, родия и рутения в процессе последующего растворения палладия за счет работы КЭС и последующего его осаждения обеспечивается количественное отделение палладия от родия и рутения [39].

Растворение металла, осажденного на УВЭ, как было сказано выше, возможно за счет суммарного эффекта – работы КЭС и наличия в растворе окислителя. Наглядным примером этого является выявленный авторами факт растворения железа, выделившегося на УВЭ в процессе регенерации серно- и солянокислых электролитов железнения. При отключении источника питания электрическим током и циркуляции электролита сквозь объем электрода осадок растворяется, чему способствовало наличие в растворе Fe(III) и образование короткозамкнутой электрохимической системы Fe – раствор электролита – УВМ [13, 37].

Электронно-микроскопические исследования показали, что растворение металлов, осажденных на УВК за счет работы КЭС, не вызывает заметного разрушения волокон УВМ, в отличие от анодного растворения при наложении внешнего напряжения. Это связано с тем, что в случае КЭС на процесс растворения металла основное влияние оказывает микрораспределение потенциала и тока на локальных участках катод – анод. При анодном растворении металла с УВЭ, как и при их катодном осаждении на УВЭ, скорость процесса определяется микрораспределением потенциала и тока по толщине электрода и существенно зависит от токового режима процесса, соотношения удельных электропроводностей раствора и электрода и др. За счет неравномерного распределения процесса по толщине

электрода на его краях плотность тока может быть существенно выше, чем в объеме, что приводит к разрушению волокон УВМ.

Интересной и важной также является экспериментально выявленная возможность растворения ранее осажденного на УВЭ металла в процессе его циклического осаждения. На УВЭ из аммоний сульфатного раствора был осажден кадмий при тыльной подаче раствора в электрод с тыльным токоподводом. Далее подача раствора была изменена на фронтальную, в результате чего произошло частичное растворение кадмия с фронтальной стороны электрода. Этот эффект связан как с предшествующей восстановлению кадмия реакцией восстановления кислорода, так и за счет работы КЭС кадмий – раствор электролита – УВМ. Причем процесс растворения кадмия за счет работы КЭС осуществляется с кислородной деполяризацией.

Одним из важнейших параметров, определяющих эффективность использования УВМ в электрохимических процессах, является их электропроводность. Поэтому вызывает интерес электроосаждение металлов на электроды с заданным профилем электропроводности по толщине электрода. Такого рода профили можно создавать, используя материалы с различным исходным удельным сопротивлением. В работах авторов впервые показана возможность создавать различные профили электропроводности по толщине УВЭ (УВМ с различным профилем электропроводности по толщине электрода) за счет катодной или (и) анодной поляризации в растворах кислот, щелочей, и индифферентных солей без осаждения металла [14, 15, 17]. При этом изменение электропроводности различных УВМ связано с изменением состояния их поверхностных свойств [14, 17], что влияет на распределение осадка металла по толщине электрода. Приведенные на рис. 4.16 данные показывают, что катодная или анодная поляризация (без осаждения металла) влияет не только на распределение осадка металла по толщине электрода, но может привести к отсутствию осадка в средней части электрода (рис. 4.16, кривая 4).

При этом важным, с позиций рассматриваемого вопроса – образования «анодных зон» на катодно-поляризованном электроде – является вероятность изменения электропроводности участков электрода и свойств УВМ, на которых не выделился металл, до его осаждения [14–17]. При анодном растворении металла с УВЭ, а также за счет работы КЭС возможно изменение электропроводности УВМ по его толщине, причем в разной степени. Все это может привести к перераспределению поляризации по толщине электрода в ходе осаждения металла, а, следовательно, исходя из приведенных ранее рассуждений, к возникновению «анодных зон». Приведенные на рис. 4.19 графики распределения меди по толщине электрода показывают, что предварительная катодная или анодная поляризация УВМ существенно влияет на распределение металла, а следовательно, и на распре-

деление потенциала по толщине электрода. При определенных условиях в средней части электрода металл не осаждается (рис. 4.19, б, кривая 4).

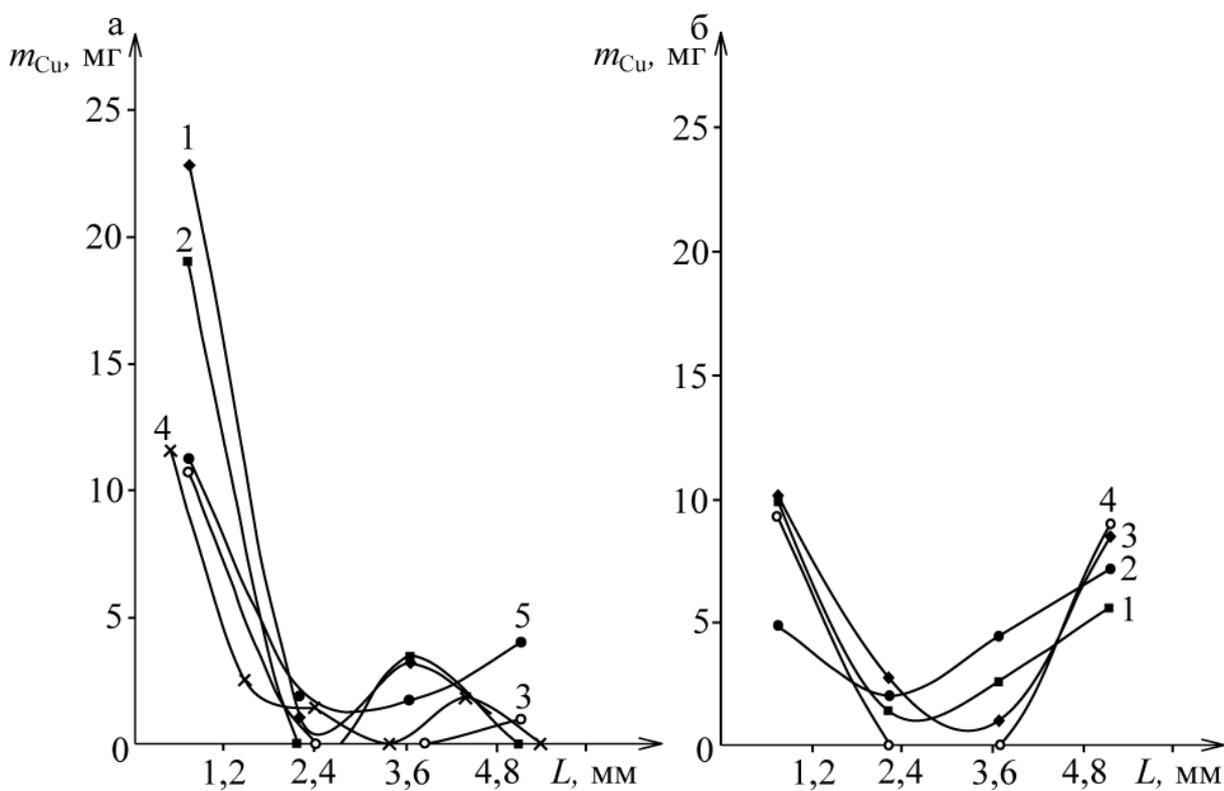


Рис. 4.19. Распределение электролитического осадка меди (m_{Cu}) по слоям электрода из УВМ типа АНМ (L) после его анодной (а) и катодной (б) поляризации.

Поляризация в растворах: № 1 (кривые 1, 2); № 2 (3); № 3 (4).

Кривая (5) – электроосаждение меди на исходный АНМ.

Составы растворов (г/л): № 1 – H_2SO_4 – 25, $(NH_4)_2SO_4$ – 80;

№ 2 – KOH – 5,6, $(NH_4)_2SO_4$ – 200; № 3 – KOH – 5,6

Дополнительным подтверждением такого развития процесса могут служить данные, полученные на электроде с различной исходной по толщине электрода электропроводностью. Электрод был составлен из пяти слоев материалов, отличающихся по своим свойствам, в том числе по электропроводности. На рис. 4.20,а приведены данные электроосаждения меди на электрод, исходная электропроводность которого приведена на рис. 4.20,б. Видно, что в процессе электроосаждения меди в средней части электрода, который отличается по своим свойствам от близлежащих, медь не осаждается.

В заключение этого раздела несколько замечаний относительно анодных зон на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде, исходя из имеющихся литературных и собственных теоретических представлений и экспериментальных данных. В настоящее время наряду с понятием, предложенным В.С. Даниель-Беком, под понятием «анодных зон»

предлагается рассматривать их существование в исходном состоянии, т.е. в начальной фазе электролиза, когда перераспределения процесса по объему электрода еще не произошло. В этом случае главным аргументом наличия анодных зон на катодно-поляризованном проточном трехмерном электроде является отсутствие осадка металла в той или иной части электрода. Поэтому рассмотрим различные ситуации, когда процесс возможного катодного восстановления ионов металла на УВЭ связан с отсутствием осадка металла в той или иной части электрода, но, по нашему представлению, не всегда связан с эффектом возникновения анодных зон, предложенных В.С. Даниель-Беком: 1) на электроде возможно протекание, как минимум, двух реакций с различными равновесными (стационарными) потенциалами в исходном состоянии системы; 2) за счет изменения параметров системы электрод – раствор в процессе электролиза происходит перераспределение потенциала по объему электрода, приводящее к эффекту «анодных зон» для участников электрохимического процесса. Поэтому можно рассматривать различные варианты, представляющие совокупность рассмотренных понятий.

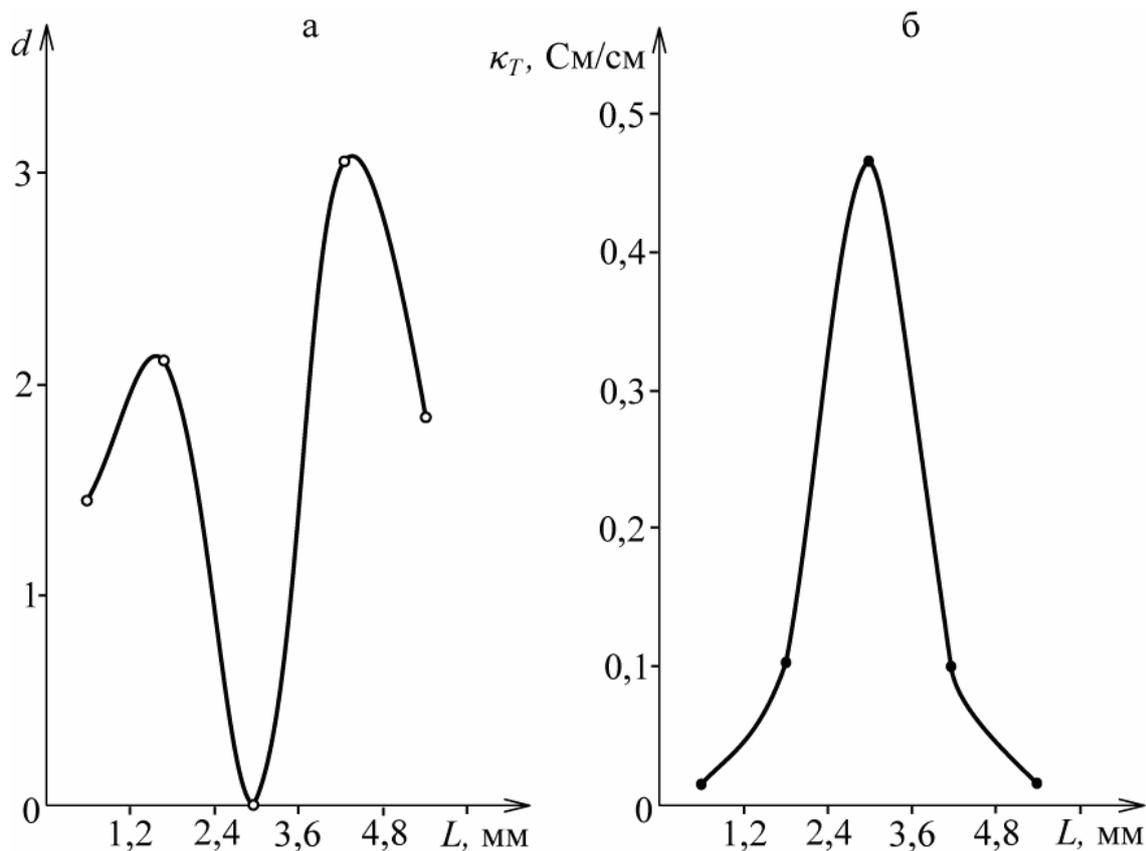


Рис. 4.20. Электроосаждение меди на электрод:
а – зависимость отношения массы меди к массе УВМ (d) от толщины электрода (L , мм) при габаритной плотности тока 500 А/м^2 , скорость протока раствора $0,1 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{с}$, $[\text{Cu}] - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, время электролиза 180 мин;
б – профиль исходной электропроводности электрода

Первый – когда на электроде реализуется две и более реакции с различными равновесными потенциалами. При этом очевидно, что на катодно-поляризованном электроде реакция, протекающая при более электроположительном потенциале, реализуется в области более положительных потенциалов относительно второй реакции. Например, для ПТЭ с тыльным токоподводом и тыльной подачей раствора в электрод. В большинстве рассмотренных нами и в литературе систем восстановлению ионов водорода предшествует восстановление ионов металла. Восстановлению ионов металла может предшествовать восстановление растворенного кислорода. Причем при низких концентрациях металла эта реакция может оказать существенное влияние как на распределение процесса по объему электрода, так и на показатели процесса электроосаждения металла [7, 16, 24, 28, 30, 32, 34, 35, 37]. Очевидно, что в этих случаях, в зависимости от распределения потенциала по толщине электрода, которое определяется омическими свойствами системы электрод – раствор, плотностью габаритного тока, проходящего через электрод, скоростью протока раствора через электрод на различных участках электрода, могут реализоваться различные реакции. Поэтому участки, на которых будет протекать реакция с более отрицательным потенциалом, будут «анодными» по отношению к реакции, протекающей при более положительных потенциалах. Такого рода системы реализуются в процессах электроизвлечения металлов из растворов гидроталлургии, гальванотехники, производства ювелирных изделий, переработки растворов кино-, фотокопировальной промышленности [7, 16, 24, 28, 30, 32–34, 35, 37]. Причем наряду с электроосаждением целевого металла на электроде могут протекать реакции восстановления ионов сопутствующих металлов. Например, при электроизвлечении золота и серебра из сернокислых тиокарбамидных элюатов, а также из цианистых растворов выщелачивания металлов из концентратов в растворе присутствуют ионы цветных металлов (медь, цинк и др.), из растворов добычи платиновых металлов из минерального и техногенного сырья (соляно- и сернокислых, нитритно-нитратных растворов), в которых присутствуют ионы цветных металлов. Последовательность электровосстановления ионов металлов будет определяться ионным составом раствора. В растворах осветления, используемых в фото-промышленности, а также в железосинеродистых растворах серебрения присутствуют комплексные соединения железа Fe(III), которые восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем комплексные соединения серебра [13, 16, 37]. Наряду с этим при электроотрицательных потенциалах возможно выделение газообразного водорода, при электроположительных потенциалах – восстановление кислорода.

Второй вариант – когда происходит перераспределение электрохимического процесса по объему электрода в процессе электролиза. Это, во-первых, предложенное В.С. Даниель-Беком и приведенное выше понятие

«анодных зон», обусловленных перераспределением электрохимического процесса по толщине электрода. Что может быть связано с изменением соотношения сопротивления раствора и материала электрода за счет осаждения металла, поляризационного сопротивления, газовыделения, а также изменения сопротивления УВМ в результате электродной поляризации, когда еще не выделился металл. Изменение гидродинамического режима – смена направления подачи раствора в электрод, например, с тыльной на фронтальную, – также вызывает перераспределение потенциала по толщине электрода. Во-вторых, как было указано выше, в процессе электрохимического осаждения металла или сплава, например, на электроде из углеродного волокнистого материала образуется короткозамкнутая электрохимическая система: металл – раствор электролита – УВМ; металл (1) – раствор электролита – металл (2); металл (1) – раствор электролита – УВМ – металл (2). Эффект растворения металла за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы УВМ – раствор – металл экспериментально показан нами при разработке процессов электроизвлечения на УВЭ цинка, кадмия, палладия, серебра, регенерации электролитов железнения [12, 15, 37, 39, 40].

Явление образования «анодных зон» на катодно-поляризованных электродах, привлекавшее внимание исследователей в 70 – 80-х годах прошлого столетия, в последнее десятилетие вновь явилось объектом исследований. Этот факт не является неожиданным, поскольку образование такого рода зон представляет интерес с точки зрения теории функционирования проточных трехмерных электродов и имеет важное значение при использовании этих электродов в решении различных практических задач.

Результаты приведенных выше расчетных и экспериментальных данных позволяют сделать следующее заключение о возможных причинах и факторах, влияющих на возникновение «анодных зон» на катодно поляризованном трехмерном электроде.

1. Высокие значения силы тока, проходящего через электрод для разных ситуаций, определяющих исходное состояние системы электрод – раствор: $\kappa_T = \kappa_G$; $\kappa_T \neq \kappa_G$; κ_T и κ_G , изменяющиеся по толщине электрода.

2. Изменение κ_T и κ_G в процессе электролиза за счет:

а) электроосаждения металла или сплава металлов;

б) за счет газонаполнения объема электрода;

в) за счет поляризационного сопротивления электродных реакций.

3. Изменение сопротивления материала углеродного электрода в процессе электролиза за счет:

а) образования или восстановления оксидных соединений на поверхности волокон;

б) образования соединений с графитом, в том числе межслоевых.

4. Изменение природы электродного материала за счет:

- а) осаждения металла или сплава металлов;
- б) электродной поляризации без выделения металла.

Здесь подразумевается изменение в результате процессов, связанных с п. (а) и (б) кинетических параметров электродных реакций: токов обмена, стационарных потенциалов, перенапряжения выделения водорода, кислорода, металла на УВМ и металле.

5. Образование короткозамкнутой электрохимической системы металл – раствор электролита – УВМ.

6. Ведение процесса электролиза на УВЭ с исходной переменной по толщине электрода электропроводностью.

7. Ведение процесса электролиза в условиях реверса протока раствора сквозь объем электрода.

8. Ведение процесса электролиза при нестационарном токовом режиме.

9. Влияние толщины электрода, скорости и направления протока раствора сквозь объем электрода, месторасположения токоподвода к УВЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии авторы сочетанием методов математического моделирования и экспериментальных электрохимических методов постарались показать их уникальные возможности решать вопросы, связанные с созданием основ электрохимических процессов с проточными трехмерными электродами. Приведены математические модели электрохимических процессов в системах с проточными трехмерными электродами в виде систем обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных, позволяющих рассчитывать распределение электрохимических процессов в ПТЭ с учетом его нестационарного состояния. Проведен подробный анализ математических моделей в одномерном стационарном случае. Показаны отличия разработанных авторами моделей от существующих моделей других авторов.

Показана принципиальная необходимость использования математических моделей процессов в ПТЭ с учетом нестационарного состояния электрода – изменение электропроводностей твердой и жидкой фаз системы при проведении теоретических исследований и технологических расчетов.

В монографии представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса электролиза в проточном трехмерном электроде, работающем в условиях предельного диффузионного тока. При этом рассмотрены два наиболее актуальных способа организации процессов извлечения металлов на ПТЭ – в случае взаимно параллельных и в случае взаимно перпендикулярных направлений линий тока и скорости потока электролита. Получены и проанализированы формулы для расчета толщины электрода и габаритной плотности тока, обеспечивающих работу всей поверхности ПТЭ в условиях предельного диффузионного тока.

Экспериментальные исследования процесса извлечения меди из сернокислого электролита проведены при использовании режимов работы ПТЭ, найденных расчетным путем. Показана хорошая работоспособность математической модели и методов расчета параметров процесса в условиях предельной диффузионной кинетики.

В книге широко представлены результаты исследования динамики электроосаждения металлов на УВЭ: меди из сернокислых растворов, совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислых тиомочевинных растворов, аналогичных промышленным. Исследования выполнены на электродах с исходной постоянной электропроводностью, с учетом ее возможного вторичного распределения по толщине электрода за счет образования слоев осадка металла различной толщины на соответствующих слоях электрода, а также с учетом процесса восстановления ионов во-

дорода. Использование разработанных математических моделей позволило при этом изучить распределение потенциала, поляризации, локальных плотностей токов парциальных реакций, массы выделившихся металлов по толщине электрода и их изменения в процессе электролиза, а также степень извлечения каждого металла.

Показано влияние на распределение процесса по толщине электрода в процессе электролиза, а также на его эффективность основных технологических параметров системы электрод – раствор и условий электролиза: исходных концентраций металлов, скорости потока электролита, толщины электрода, электропроводности материала катода и раствора. Показано, что все перечисленные параметры могут рассматриваться как параметры оптимизации и оптимального управления процессом электроосаждения на ПТЭ.

В монографии рассмотрены и освещены важные, как с точки зрения теории, так и с точки зрения практических приложений, вопросы смены полярности определенных областей проточного трехмерного электрода в процессе электролиза при его катодной и анодной поляризации.

Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность возникновения анодных зон на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде из углеродных волокнистых материалов, рассмотрены основные причины этого явления, показаны отрицательные (и в некоторых случаях положительные) его стороны и способы нивелирования и устранения условий, приводящих к смене полярности определенных областей ПТЭ. Рассмотрено влияние условий электролиза и исходных параметров системы электрод-раствор на условия возникновения анодных зон на трехмерном электроде из углеграфитового волокнистого материала при осаждении одного или двух металлов. При этом использован современный математический аппарат и методы экспериментальной электрохимии.

Приведены результаты исследований возникновения короткозамкнутой электрохимической системы УВЭ – раствор электролита – металл в процессе электроосаждения различных металлов на электроды из углеграфитовых волокнистых материалов, имеющих важное значение при разработке технологических процессов. Показаны положительные и отрицательные стороны образования такого рода систем в технологических процессах.

Хотелось бы отметить, что наряду с освещенными в монографии решениями теоретических и практических задач электрохимических технологических процессов с использованием проточных трехмерных электродов, авторы стремились показать дальнейшие направления исследований в данной области знаний. Некоторые результаты таких исследований будут представлены в последующих монографиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бахвалов, Н.С. Численные методы. [Текст] / Н.С. Бахвалов – М.: Наука. – 1973. – 632 с.
2. Бек Р.Ю., Замятин А.П. // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – С. 1196–1201.
3. Бек Р.Ю., Замятин А.П., Кошев А.Н., Поддубный Н.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1980. – № 2. – С. 110.
4. Бек, Р.Ю. // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1977. – В. 14. – № 6. – С. 11.
5. Бокрис, Дж. Современные аспекты электрохимии [Текст] / Дж. Бокрис. – М.: Мир. – 1967. – С. 391.
6. Варенцов, В.К. // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1988. – В. 3. – С. 124–131.
7. Варенцов, В.К. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – № 3. – С. 293–303.
8. Варенцов В.К., Белякова З.Т., Бушков В.Н. // Журнал прикладной химии. – 1983. – № 2. – С. 1553.
9. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 26–32.
10. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – Т. 6. – № 2. – С. 36–46.
11. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Журн. прикладной химии. – 1999. – № 4. – С. 605–609.
12. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – Вып. 1. – С. 83–86.
13. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 217–221.
14. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 3. – С. 433–437.
15. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т. 8. – № 8. – С. 353–362.
16. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – № 4. – С. 181–185.
17. Варенцов В.К., Варенцова В.И. // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 811–820.
18. Варенцов В.К., Ковалева О.В. // Электронная обработка материалов. – 1988. – № 3. – С. 55–58.
19. Варенцов, В.К. Математическое моделирование электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах [Текст] / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 17. – С. 117–125.
20. Варенцов В.К., Кошев А.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 2. – Вып. 5. – С. 117–125.

21. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Белякова З.Т. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. по химии, анализу и технологии золота и серебра (6–8 июля 1983 г.). – Новосибирск. – 1983. – С. 133.
22. Варенцов, В.К. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1988. – № 9/3. – С. 124–138.
23. Варенцов, В.К. // Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1988. – № 1. – С. 124.
24. Варенцов, В.К. // Журнал экологической химии. – 1993. – № 4. – С. 335–341.
25. Варенцов, В.К. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5. – № 2. – С. 247.
26. Варенцов, В.К. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5. – С. 147–156.
27. Варенцов, В.К. Влияние плотности тока и скорости потока раствора на динамику осаждения меди на электроды из углеродных волокнистых материалов [Текст] / В.К. Варенцов, С.И. Юсин, В.И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития, 2009. – Т. 17. – № 4. – С. 349–358.
28. Варенцов, В.К. Использование проточных объёмно-пористых электродов для интенсификации электрохимических процессов [Текст] / В.К. Варенцов // Интенсификация электрохимических процессов / ред. А.П. Томилов. – М.: Наука. – 1988. – С. 94–118.
29. Варенцов, В.К. Исследование работы волокнистых углеграфитовых катодов на предельном диффузионном токе. [Текст] / В.К. Варенцов, А.Ф. Жеребилов // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – Вып. 3. – С. 112.
30. Варенцов, В.К. Локальное извлечение золота и серебра из растворов, используемых в производстве радиоэлектронных изделий [Текст] / В.К. Варенцов, З.Т. Белякова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2. – № 4. – С. 73–80.
31. Варенцов, В.К. Модификация волокнистых углеродных материалов электролизом в водных растворах электролитов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И.А. Батаев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства: в сб. материалов VII междунар. конф., Владимир, 17–19 ноября 2010. – С. 62–63.
32. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. I. Трёхмерные проточные электроды [Текст]: учеб. пособие / В.К. Варенцов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. – 120 с.
33. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. II. Электролиз с проточными углеродными электродами в гальванотехнике [Текст]: учеб. пособие / В.К. Варенцов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. – 120 с.

34. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. III. Электрохимические реакторы и процессы с проточными углеродными электродами [Текст]: учеб. пособие / В.К. Варенцов. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. – 124 с.

35. Варенцов, В.К. Электролиз с объёмно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов [Текст] / В.К. Варенцов // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 17. – Вып. 6. – С. 106–120.

36. Варенцов, В.К. Электрохимическая модификация волокнистых и наноматериалов в водных растворах электролитов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И.А. Батаев, И.С. Чуканов // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: тезисы докладов II-й Междунар. науч.-практ. конф. – Плес. Ивановская обл., 21–25 июня 2010. – С. 110.

37. Варенцов, В.К. Электрохимические процессы и аппаратура с объёмно-пористыми проточными электродами для извлечения металлов из разбавленных растворов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / В.К. Варенцов. – Свердловск. – 1990. – 453 с.

38. Варенцова В.И., Варенцов В.К. // Журнал прикладной химии, 2000. – Т. 73. – Вып. 2. – С. 207.

39. Варенцова В.И., Варенцов В.К. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 11. – С. 609.

40. Варенцова В.И., Варенцов В.К. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 11. – С. 1788–1793.

41. Варенцова, В.И. Перспективы использования углеродных волокнистых электродов для интенсификации процесса электрогенерации Ce(IV) в серноокислом растворе Ce(III) [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – С. 257–264.

42. Гвоздева, И.Г. Управление электрохимическим реактором с проточными трехмерными электродами за счет оптимального распределения электропроводности системы [Текст] / И.Г. Гвоздева, А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Управление большими системами: сб. трудов института проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, 2010. – № 29. – С. 184–200.

43. Глебова, Т.А. Расчет параметров математической модели процесса увлажнения текстильных полуфабрикатов [Текст] / Т.А. Глебова, А.Н. Кошев, А.И. Еремкин // Автоматизация и современные технологии, 2009. – № 7. – С. 29–31.

44. Голубков, В.В. Строительные материалы с углеродными нановолокнами [Текст] / В.В. Голубков, Э.Г. Раков // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии, конструкционные и функциональные материалы, в том числе наноматериалы) и технологии их производства: материалы 7-й Междунар. конф. – Владимир, 17–19 ноября 2010. – С. 99.

45. Гринберг, Е.И. Компьютерное моделирование поверхностей, задаваемых таблицей [Текст] / Е.И. Гринберг, Д.С. Гринберг, А.Н. Кошев // Информационно-вычислительные технологии и их приложения: сб. статей X Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, июнь 2009. – С. 76–78.

46. Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М. // Жидкостные пористые электроды. – Минск: Наука и техника. – 1974. – 248 с.

47. Гуревич, И.Г. Работа жидкостных пористых электродов в режиме вынужденной подачи реагентов [Текст] / И.Г. Гуревич, В.С. Баготский // Топливные элементы. – М. – 1964.

48. Даниэль-Бек, В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов [Текст] / В.С. Даниэль-Бек // Журнал физической химии. – Т. 22. – 1948. – С. 697–710.

49. Даниэль-Бек, В.С. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде [Текст] / В.С. Даниэль-Бек // Электрохимия. – 1966. – Т. 2. – С. 672–677.

50. Дильман, В.В. Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии [Текст] / В.В. Дильман, А.Д. Полянин. – М.: Химия, 1988, 304 с.

51. Дубинин, М.М. // Успехи химии. – 1955. – Т. 24. – Вып. 5. – С. 513.

52. Жеребилов А.Н., Варенцов В.К. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1985. – № 3. – С. 35.

53. Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук, 1987. – № 2. – С. 19.

54. Жеребилов, А.Ф. К вопросу распределения поляризации внутри проточного объемно-пористого электрода [Текст] / А.Ф. Жеребилов, А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 2. – С. 43–48.

55. Жеребилов, А.Ф. Влияние соотношения электропроводностей твердой и жидкой фаз на толщину проточного электрода, работающего на предельном диффузионном токе [Текст] / А.Ф. Жеребилов, В.К. Варенцов // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1984. – № 17. – Вып. 6. – С. 28–32.

56. Зельдович, Я.Б. // Журнал физической химии. – 1939. – Т. 13. – С. 163.

57. Камбург В.Г., Варенцов // Электрохимия в решении проблем экологии. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 105–112.

58. Камбург, В.Г. Некоторые особенности численного моделирования процессов электролиза на проточные объемно-пористые электроды [Текст] / В.Г. Камбург, В.К. Варенцов, А.Н. Кошев // Электрохимия в решении проблем экологии. – Новосибирск. – 1990. – С. 112–116.

59. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1986. – Вып. 2. – С. 84.

60. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст] / А.А. Конкин. – Мн.: Наука и техника. – 1982. – 272 с.

61. Костин Н.А. // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – Вып.10. – С. 1506–1511.

62. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Глейзер Г.Н. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 8. – С. 1128–1134.
63. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Глейзер Г.Н. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 8. – С. 1170–1176.
64. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Глейзер Г.Н., Троян Г.Ф. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 1265–1271.
65. Кошев А.Н., Варенцов В.К., Камбург В.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 17. – С. 120.
66. Кошев А.Н., Гвоздева И.Г., Варенцов В.К. // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 784–788.
67. Кошев А.Н., Глейзер Г.Н., Варенцов В.К. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 8. – С. 1130–1134.
68. Кошев А.Н., Глейзер Г.Н., Варенцов В.К. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – №8. – С. 1160–1170.
69. Кошев А.Н., Давыденко А.А., Варенцов В.К., Камбург В.Г., Газеева Н.В., Троян Г.Ф. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 1. – С. 20–25.
70. Кошев А.Н., Камбург В.Г., Варенцов В.К. // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 9. – С. 1189–1192.
71. Кошев, А.Н. // В кн.: IX Всесоюзная научно-техническая конференция по электрохимической технологии. Тезисы докладов. – Казань, 1987. – С. 238.
72. Кошев, А.Н. Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, М.А. Чиркина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 441–448.
73. Кошев, А.Н. Влияние способа подачи электролита на показатели электрохимического процесса в проточном объемно-пористом электроде [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 8. – С. 903.
74. Кошев, А.Н. Математическое моделирование процесса электроосаждения металлов из многокомпонентных систем на проточные объемно-пористые электроды [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, В.Г. Камбург // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1984. – Вып. 6. – С. 24–27.
75. Кошев, А.Н. Математическое моделирование и теория распределения поляризации в электрохимических реакторах с проточными объемно-пористыми катодами [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, М.А. Чиркина, В.Г. Камбург // Математическое моделирование. – 2011. – Т. 23. – № 8. – С. 110–126.
76. Кошев, А.Н. Математическое моделирование электролиза в электролизере с проточным объемно пористым катодом в режиме предельного диффузионного тока [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, Н.В. Кошева // Информационно-вычислительные технологии и их приложения: сб. статей X Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2009. – С. 131–139.

77. Кошев, А.Н. Нестационарные математические модели электрохимических процессов в реакторах с проточными объемно-пористыми электродами [Текст] / А.Н. Кошев, М.А. Чиркина, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 11. – С. 1372–1378.

78. Кошев, А.Н. Описание реакций на твердых электродах, как краевых условий при математическом моделировании электрохимических процессов [Текст] / А.Н. Кошев, Г.Ф. Троян // Информационно-вычислительные технологии и их приложения. Сб. статей XI Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, ноябрь 2009. – С. 27–34.

79. Ксенжек О.С., Стендер В.В. // ДАН СССР. – 1956. – Т. 107. – С. 280–283.

80. Лежнев Н.Н., Терентьев А.П., Новикова И.С., Кобзева Т.А. // Каучук и резина. – 1961. – № 11. – С. 21.

81. Марчук, Г.И. Методы вычислительной математики. – М.: Наука, 1980. – 536 с.

82. Маслий А.И., Медведев А.Ж., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 10. – С. 1237–1244.

83. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж. // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – С. 1335–1341.

84. Маслий А.И., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 1991. – Вып. 6. – С. 744.

85. Маслий А.И., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – С. 464.

86. Маслий А.И., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – С. 1650.

87. Маслий А.И., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 9. – С. 373–375.

88. Маслий А.И., Поддубный Н.П. // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 359–362.

89. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж. // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – С. 452–458.

90. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж. // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 8. – С. 899–906.

91. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж., Жеребилов А.Ф. // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 7. – С. 847–856.

92. Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж., Панасенко А.В. // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 526–528.

93. Маслий, А.И. Оценка максимальной толщины пористого электрода, работающего на предельном диффузионном токе, при произвольном соотношении электропроводностей твердой и жидкой фаз. [Текст] / А.И. Маслий, Н.П. Поддубный. // Электрохимия. – Т. 30. – № 7. – 1994. – С. 897.

94. Моисеев, Н.Н. Элементы теории оптимальных систем. – М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы. – С. 37.

95. Муравьев, В.А. Практическое введение в пакет Mathematica. [Текст] / В.А. Муравьев, Д.Е. Бурлаков // Нижний Новгород: Изд. Нижегородского университета. – 2000. – 124 с.

96. Ньюмен, Дж. // Электрохимические системы. – М.: Мир. – 1977. – С. 463.

97. Поддубный, Н.П. О невозможности образования анодных зон внутри пористого электрода с постоянными электропроводностями фаз [Текст] / Н.П. Поддубный, А.И. Маслий // Сибирский хим. журнал. – Вып. 3. –1991. – С.108-111.

98. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. // Электрохимия. Итоги науки. – М., 1985. – Т. 22. – С. 3–62.

99. Понтрягин, Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. [Текст] / Л.С. Понтрягин. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 255 с.

100. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены [Текст] / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 374 с.

101. Рудин, У. Основы математического анализа [Текст] / У. Рудин. – М.: Мир, 1976. – С. 320.

102. Румянцев, Е.М. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1987. – Т. 26. – С. 1111.

103. Симамура, С. Углеродные волокна. [Текст]: пер. с японск. / С. Симамура [и др.] / под ред. С. Симамура. – М.: Мир, 1987. – 304 с.

104. Справочник по электрохимии [Текст] / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия. – 1981. – 488 с.

105. Тарасевич, М.Р. Итоги науки и техники [Текст] / М.Р. Тарасевич, М.М. Гольдин, Е.А. Лужников, Р.А. Богдановская // Электрохимия. – М.: ВИНТИ, 1990.– Т. 31. – С. 217.

106. Тарасевич, М.Р. Макрокинетика процессов в пористых средах [Текст] / М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. – М.: Наука. – 1971. – 365 с.

107. Тарасевич, М.Р. Электрохимия углеродных материалов [Текст] / М.Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984. – 253 с.

108. Тарковская, И.А. Окисленный уголь [Текст] / И.А. Тарковская. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.

109. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики [Текст] / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – С. 742.

110. Фиалков А.С. // Электрохимия, 2000. – Т. 36. – № 4.– С. 389.

111. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А.С. Фиалков. – М.: Аспект-Пресс. – 1997. – 718 с.

112. Фрумкин, А.Н. // Журнал физической химии, 1949. – Т. 23. – С. 1477–1482.

113. Чизмаджиев Ю.А. и др. // Макрокинетика процессов в пористых средах. – М.: Наука, 1971.

114. Чиркина, М.А. Компьютерный анализ протекания электрохимических процессов в реакторах с проточными объемно-пористыми катодами при нестационарных режимах осаждения [Текст] / М.А. Чиркина, А.Н. Ко-

шев, В.К. Варенцов. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. – 2009.

115. Чиркина, М.А. Некоторые вопросы математического моделирования нестационарного процесса электролиза в проточном объемно-пористом электроде [Текст] / М.А. Чиркина, В.Г. Камбург, А.Н. Кошев // Информационно-вычислительные технологии и их приложения: Сб. статей X междунар. науч.-техн. конф., Пенза, июнь 2009. – С. 139–142.

116. Электродные процессы в псевдооживленных слоях [Текст]: автореферат д.х.н. / Н.А. Шваб. – Киев, ИОНХ АН УССР, 1986. – 37 с.

117. Coeuret F., Oltveria V.F. // Entropie. – V. 195. –1996. – P. 21–30.

118. Doherty T., Sunderland J.G., Roberts P.L., Pickett D.J. // Electrochem. Acta, 1996. – V. 41. – № 4. – P. 519-526.

119. Donnet, J.B. // Carbon, 1968. – V. 6. – № 1. – P. 161.

120. Hindmarch A. C. Gear: Ordinary Differential Equation System Sobver LLL Report UCSD-30001. Rev. 3. – 1974.

121. Ibl, N. // Surface Technology. – V.10. – № 2. – 1980. – P. 81–104.

122. Jannakoudarkis P.D., Jannakoudarkis A.D., Theodoridou E., Besenhard J.O. // J. Appl. Electrochem. – V. 19. – 1989. – P. 341.

123. Koshev, A.N. Analysis of mathematical models and a theory of polarization distribution in continuous 3d-porous electrodes / A.N. Koshev, V.K. Varentsov, M.A. Chirkina // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – USA. – Vol. 45. – No. 4. – 2009. – Pp. 494–500.

124. Koshev, A.N. Calculation of Effective Conductivity Profile of Electrochemical Reactor with Flow Type Three Dimensional Electrodes. / A.N. Koshev, V. K. Varentsov, I.F. Sukhov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2014. – Vol. 48. – No. 2. – Pp. 180–187.

125. Kreysa G., Linzbach N. // Dechem. Mon. – 1983. – 93. – P. 177–192.

126. Kreysa, G. // Chem. Ing. Tech. – 1983. – V. 1. – P. 23–30.

127. Newman J.S. Tobias C.W. // J. Electrochim Soc. – 1962. – V. 109. – P. 1183–1191.

128. Osero, N.M. // Metal Finish. – V. 82. – № 1A. – 1984. – P. 656–665.

129. Pollar R., Trainham J. // J. Electrochem. Soc. – V. 130. – 1985. – P.1531–1535.

130. Sioda, R.E. // Electrochim. Acta. – 1971. – V. 16. – P. 1569-1576.

131. Sioda, R.E. Current – potential dependence in the porous electrode under conditions of flow electrolysis. // Electrochemical Acta. – 1971. – V. 16. – P. 1569.

132. Weinberg B.L., Reddy T.B. // J. Appl. Electrochem. – V.3. – 1973. – P. 73.

133. Yung-Yun. Wang at oll. // Hydromet. – V.8. – 1982. – P. 231.

134. Yung-Yun. Wang at oll. // J. Elektrochem. Soc. – V. 129. – 1982. – P. 347.

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Проточный трехмерный электрод, электролиз, электродная реакция, пористая среда, математическая модель, математическое моделирование, алгоритм, предельный диффузионный ток, нестационарный процесс, анодные зоны на катодно-поляризованном электроде, динамика электроосаждения металлов, электрохимическая модификация волокнистых углеродных материалов, поляризация, электродный потенциал, алгоритм расчета, удельная электропроводность, интенсификация электродных процессов, электрохимическая система, нестационарный токовый режим, плотность тока.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	2
ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ.....	10
1.1. Вывод основных уравнений	10
1.2. Анализ математической модели в одномерном стационарном случае	15
1.3. Математическая модель процесса электроосаждения металла с учетом нестационарного состояния электрода.....	18
2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОТОЧНОМ ТРЕХМЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, РАБОТАЮЩЕМ В УСЛОВИЯХ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННОГО ТОКА.....	25
2.1. Случай взаимно параллельных линий тока и протока электролита	25
2.2. Случай взаимно перпендикулярных линий тока и протока электролита.....	30
2.3. Расчеты параметров процесса извлечения металла на ПТЭ для случая электроосаждения меди из сернокислого электролита и сравнение с результатами эксперимента.....	31
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.....	40
3.1. Динамика электроосаждения меди на электроды с постоянной исходной электропроводностью	40
3.2. Динамика совместного электроосаждения золота и серебра на электроды с постоянной исходной электропроводностью.....	51
3.2.1. Изменение отношения исходных концентраций металлов в растворе	51
3.2.2. Влияние скорости протока раствора	61
3.2.3. Влияние толщины электрода	65
3.2.4. Влияние электропроводности электродного материала	68
3.2.5. Влияние электропроводности раствора	76

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНОДНЫХ ЗОН НА КАТОДНО-ПОЛЯРИЗОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ	79
4.1. Предварительные замечания.....	79
4.2. Теоретические обоснования возможности возникновения анодных зон	81
4.3. Исследование причин и условий возникновения анодных зон на катодно-поляризованном ПТЭ в процессе окислительно- восстановительной реакции.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	118
СПИСОК ТЕРМИНОВ.....	126

Научное издание

Варенцов Валерий Константинович
Кошев Александр Николаевич
Сухов Иван Филиппович
Кузина Валентина Владимировна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ
С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Монография

В авторской редакции
Верстка Т.А. Лильп

Подписано в печать 10.09.14. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 7,44. Уч.-изд.л. 8,0. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 324.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.