

## РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СКОРОСТИ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА

С. П. Антонов, Г. В. Резник

Влияние концентраций реагентов на скорость контактного обмена связано, в основном, с процессами массопереноса. Так, в работах [1—3] описано увеличение тока контактного обмена с ростом концентрации ионов благородного металла. Однако в области высоких концентраций последнего наблюдалось и уменьшение тока с ростом концентрации [2—4]. Этот эффект связан с влиянием аниона, а не катиона [5]. Кроме того, было замечено уменьшение тока контактного обмена с ростом концентраций аниона и ионов растворяющегося металла. В электролитах с постоянной концентрацией аниона при большой концентрации ионов осаждающегося металла ток контактного обмена от последней не зависел [5].

В данной работе теоретически исследованы концентрационные зависимости тока контактного обмена.

Ранее [6—8] было показано, что система с контактным обменом на гетерогенной поверхности приходит в стационарное состояние, в котором суммарная площадь просвета пор сохраняет постоянное значение. Постоянство пористости не означает, что истинная площадь анодных участков постоянна. Она возрастает с увеличением размеров каверн. Постоянное значение должно сохраняться только для площади просвета пор (рис. 1), связанной с нормальной поверхностью осадка  $S_n$  уравнением нормировки:

$$S_a + S_n = S_0. \quad (1)$$

Индивидуальные поры в этом состоянии могут зарастать, постоянство  $S_a$  достигается в динамическом равновесии между зарастающими и вновь образующимися порами.

На стадии одномерного роста максимально возможные токи анодной и катодной реакций можно выразить соответственно следующими формулами:

$$I_a^{\max} = i_a S_a = \pi^{-\frac{1}{2}} n F D_a^{\frac{1}{2}} (c_{\text{нас}}^a - c_0^a) t^{-\frac{1}{2}} S_a; \quad (2)$$

$$I_k^{\max} = i_k S_k = \pi^{-\frac{1}{2}} n F D_k^{\frac{1}{2}} c_0^k t^{-\frac{1}{2}} S_k, \quad (3)$$

где индексы «а» и «к» относятся к растворяющемуся и благородному металлам соответственно;  $c_{\text{нас}}^a$  — концентрация насыщения.

Поскольку анодный и катодный токи связаны уравнением баланса,  $i_a S_a = i_k S_k$ , то в зависимости от соотношения концентраций реагентов ток контактного обмена (с учетом  $S_a = \text{const}$ ) должен определяться меньшим из выражений (2) или (3). Если  $I_a^{\max} < I_k^{\max}$ , то система находится в состоянии с заданным анодным потоком, если  $I_a^{\max} > I_k^{\max}$  — в состоянии с заданным катодным. В первом случае ток контактного обмена должен прямо пропорционально убывать с увеличением концентрации ионов растворяющегося металла и не должен зависеть от концентрации ионов благородного металла. Во втором случае ток контактного обмена должен возрастать пропорционально  $c_0^k$  и не должен зависеть от  $c_0^a$ .

Такие концентрационные зависимости обнаружены экспериментально и описаны в работе [5] для системы  $\text{CuSO}_4/\text{Fe}$ . Эти данные воспроизведены на рис. 2. Точка излома соответствует равенству  $I_a^{\max} = I_k^{\max}$ , из которого, учитывая (1), можно получить выражение для пористости:

$$\frac{S_a}{S_0} = \left\{ 1 + \sqrt{\frac{D_a}{D_k} \frac{c_{\text{нас}}^a - c_0^a}{c_0^k}} \right\}^{-1}.$$

Однако в результате подстановки в это выражение экспериментальных значений концентраций в точке излома ( $c_{\text{нас}}^a - c_0^a = 2$  м/л,  $c_0^k = 0,37$  м/л) наблюдаются сильно завышенные значения пористости:  $S_a/S_0 \approx 16\%$ . Такое завышение можно объяснить тем, что на стадии одномерного роста чисто диффузионная модель отвода анодных продуктов недостаточно реалистична. Очевидно, на этой стадии при записи выражения для анодного тока необходимо учитывать конвективное перемешивание.

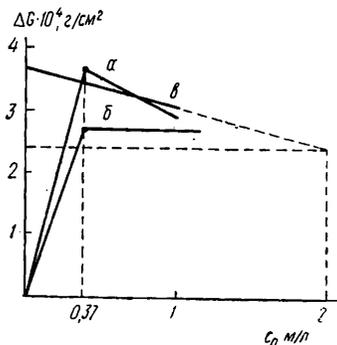
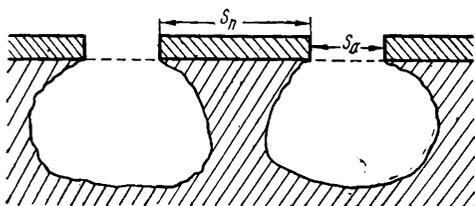


Рис. 1. Геометрическая схема контактного слоя.

Рис. 2. Зависимость  $\Delta G$  от концентраций реагентов в растворе  $\text{CuSO}_4$  через 30 с после начала процесса: *a* — от  $[\text{Cu}^{2+}]$  при  $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ ; *b* — от  $[\text{Cu}^{2+}]$  при  $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ , конвекция исключена с помощью фонового электролита; *в* — от  $[\text{Fe}^{2+}]$  при  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,4$  м/л.

Такой же вывод можно сделать из сравнения экспериментальных зависимостей привеса меди в растворе, в котором конвекция исключена с помощью фонового электролита, скорость контактного обмена не зависит от концентрации ионов меди после точки излома (переход в области анодных ограничений) (рис. 2, б). Без фонового электролита скорость убывает пропорционально увеличению концентрации меди (рис. 2, а). В последнем случае повышение  $[\text{Cu}^{2+}]$  приводит к изменению плотности электролита и изменяет конвективный поток.

Для строгого описания стадии одномерного роста необходимо: определение числа пор и их оптимального размера; решение задачи цилиндрической диффузии к перемещающейся границе раздела фаз с учетом миграции и конвекции для отвода анодных продуктов из системы пор данной геометрии.

Конвективное перемешивание можно учесть приближенно, записывая анодную плотность тока в виде:

$$i_a = \pi^{-\frac{1}{2}} nFD_a^{\frac{1}{2}} (c_{\text{нас}}^a - c_0^a) t^{-\frac{1}{2}} + k_{\text{конв}} \cdot c_{\text{нас}}^a - c_0^{\Sigma}, \quad (4)$$

где  $c_0^{\Sigma}$  — суммарная концентрация реагентов в растворе;  $k_{\text{конв}}$  — некоторая эффективная константа, зависящая от геометрии и числа пор. Константу  $k_{\text{конв}}$  можно рассчитать из экспериментальных данных. В области катодных ограничений при  $c_0^k \leq 0,37$  м/л (см. рис. 2) привес меди можно, исходя из закона Фарадея, рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta G^k = 2k_k \pi^{-\frac{1}{2}} nFD_k^{\frac{1}{2}} c_0^k t^{\frac{1}{2}} \frac{S_k}{S_0}, \quad (5)$$

где  $k_k$  — электрохимический эквивалент меди ( $k_k = 3,297 \cdot 10^{-4}$ ).

В области анодных ограничений при  $c_0^k \geq 0,37$  м/л (см. рис. 2) привес меди можно выразить через параметры анодного процесса (поскольку  $i_k S_k = i_a S_a$ ):

$$\Delta G^k = k_k \left\{ 2\pi^{-\frac{1}{2}} nFD_a^{\frac{1}{2}} (c_{\text{нас}}^a - c_0^a) t^{\frac{1}{2}} + i_{\text{конв}} t \right\} \frac{S_a}{S_0}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что при аппроксимации экспериментальных данных привеса меди  $\Delta G$  на значения  $c_0^a = c_{\text{нас}}^a$  величина привеса определяется только током конвекции (рис. 2, в):

$$\Delta G^k = k_k i_{\text{конв}} t \frac{S_a}{S_0}. \quad (7)$$

После подстановки (7) в (6) получаем следующее выражение для пористости в области анодных ограничений:

$$\frac{S_a}{S_0} = \frac{\Delta G_{c_0^a=0}^k - \Delta G_{c_0^a=c_{\text{нас}}^a}^k}{2k_k \pi^{-\frac{1}{2}} n F D_a^{\frac{1}{2}} c_{\text{нас}}^a t^{\frac{1}{2}}}. \quad (8)$$

Подставляя в это выражение экспериментальные значения привеса меди ( $\Delta G_{c_0^a=0}^k = 3,7 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>,  $\Delta G_{c_0^a=c_{\text{нас}}^a}^k = 2,4 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>) и значение  $t = 30$  с, для которого получены данные на рис. 2, можно получить  $S_a/S_0 = 6\%$ .

Поскольку в точке перехода от катодных ограничений к анодным правые части (5) и (6) равны, то подстановка  $S_a/S_0 = 6\%$  в выражение (5) позволяет определить концентрацию меди в точке перехода

$$c_n^k = \frac{\Delta G_n^k}{2k_k \pi^{-\frac{1}{2}} n F D_k^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{S_a}{S_0}\right)} \approx 0,366 \text{ м/л}. \quad (9)$$

Конвективную составляющую плотности тока отвода анодных продуктов можно оценить по выражению (7)

$$i_{\text{конв}} = \frac{\Delta G_{c_0^a=c_{\text{нас}}^a}^k}{k_k t \frac{S_a}{S_0}} \approx 0,44 \text{ А/см}^2.$$

Диффузионная составляющая при  $c_0^a = 0$  равна  $0,56 t^{-\frac{1}{2}}$  А/см<sup>2</sup>. Сравнивая эти две составляющие, можно сделать вывод, что в отсутствие солевого фона и при достаточной продолжительности процесса ток, потенциал и площадь катодных участков могут принимать постоянные значения, определяемые постоянным (за счет конвекции) анодным током. Истинная поверхность анодных участков (площадь каверн), ее потенциал и плотность тока через нее при этом будут меняться. В работе [3] приведены экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод.

Принимая во внимание, что при расчете пористости данные о концентрации ионов меди не были использованы, можно сделать вывод, что совпадение экспериментального и рассчитанного по формуле (9) значений концентраций в точке перехода свидетельствует о правильности принятой модели: при малых концентрациях меди система находится в области катодных ограничений; ток контактного обмена пропорционален концентрации меди и не зависит от концентрации ионов железа. При больших концентрациях меди система находится в области анодных ограничений; ток контактного обмена убывает пропорционально увеличению концентрации железа и не зависит от концентрации меди.

Таким образом, на стадии одномерного роста можно рассчитать кинетические параметры катодной подсистемы. При этом конвективный анодный поток можно определить по данным двух экспериментов.

1. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. К теории процесса цементации меди из растворов при получении ее гидрометаллургическим путем.—Цвет. металлы, 1948, 3, № 1, с. 37—42.

2. Шарамайгис Р. Р., Матулис Ю. Ю. Кинетика ионизации железа в серноокислых растворах меди.— Тр. АН ЛитССР. Б, 1967, 48, № 1, с. 11—21.
3. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л. Теоретические основы контактного вытеснения металлов.— Л., 1979.— 45 с. (Препринт / Ленингр. технол. ин-т).
4. Турин Б. А., Озола Э. А. Исследование контактного выделения меди на железных электродах в пирофосфатных электролитах.— Защита металлов, 1966, 2, № 4, с. 559—563.
5. Морозенко Э. С., Антонов С. П., Горыдынский А. В. Кинетические закономерности контактного обмена меди и железа в серноокислых электролитах.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 6, с. 563—565.
6. Антонов С. П., Морозенко Э. С., Резник Г. В. Пористость осадков в системах контактного обмена.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1209—1211.
7. Резник Г. В. Стационарность в системах контактного обмена.— Там же, 1982, 48, № 3, с. 282—286.
8. Процессы контактного обмена и коррозии на неоднородной поверхности / С. П. Антонов, А. В. Горыдынский, В. Г. Двали, Г. В. Резник.— Там же, 1983, 49, № 12, с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 11.04.83

УДК 541.135.8—183:547

## ВЛИЯНИЕ pH НА АДсорбЦИОННЫЕ И ИНгиБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ (ХИНОЛИН)

М. А. Лошкарев, Л. В. Рысакова

Способность шестичленных азотсодержащих гетероциклов, например хинолина, протонироваться приводит к зависимости их электрохимических, адсорбционных и ингибиторных свойств от pH среды. Проведенные ранее исследования относились к крайнему случаю: относительно высокой кислотности раствора [1]. Представляло интерес выяснить, как постепенное изменение pH отражается на адсорбции гетероцикла и его влиянии в этой связи на разряд ионов металлов.

Адсорбционное поведение хинолина с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М изучали в диапазоне pH 0,8—5,34. На рис. 1 приведены кривые дифференциальной емкости хинолина при различных значениях pH раствора. На положительно заряженной поверхности адсорбция и хинолина, и его протонированной формы — катиона хинолина обусловлена  $\pi$ -электронным взаимодействием частиц гетероцикла со ртутью. Кривая хинолина проходит почти параллельно кривой фона, и это подтверждает вывод авторов работы [2], что при  $q > 0$  адсорбционный слой пиридина, а в нашем случае — хинолина, является продолжением электрода вглубь раствора. При потенциале  $-0,75$  В наступает резкий спад емкости в диапазоне pH 0,8—4,02. Подщелачивание раствора расширяет провал емкости в сторону увеличения отрицательного заряда. Глубина спада также растет. Так, наименьшее значение емкости при pH 0,8 составляет 10,2, при pH 4,02—5,5 мкФ/см<sup>2</sup>. С ростом pH потенциал восстановления добавки и водородная волна сдвигаются в область отрицательных значений. Резкое усиление адсорбционной способности поверхностно-активного вещества при уменьшении кислотности среды прежде всего связано с изменением соотношения ионной и молекулярной форм адсорбата. В данном случае повышение pH, приводящее к уменьшению доли протонированной формы, должно увеличивать аттракционное взаимодействие и, следовательно, склонность к образованию конденсированного двумерного слоя.

Отношение количеств протонированного ( $BH^+$ ) к непротонированному (B) хинолину в зависимости от pH среды можно рассчитать, исходя из константы основности  $pK_B$ , которая для хинолина равна 11,06 [3]. Для реакции  $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$   $K_a = [H^+][B]/[BH^+] = 10^{-4,94}$ .