Записки Санкт-Петербургского горного института имени Г.В.Плеханова.
Т.130. СПб, 1992

УДК 550.848.085.75

О.Ф.ПУТИКОВ

ВЛИЯНИЕ МИГРАЦИИ ИОНОВ НА ПРЕДЕЛЬНУЮ СИЛУ ТОКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МЕТОДЕ КСПК

Величина предельной силы тока электрохимической реакции, определяемая по поляризационной кривой контактного способа поляризационных кривых (КСПК), используется для количественной оценки параметров рудного тела (концентрации минерала, запасов его и т.д.)[x]. Для повышения точности таких определений необходимо ввести поправки, учитывающие различные источники помех. Одним из таких источников является миграция ионов в электрическом поле, которая осложняет процесс диффузии их во вмещающих породах, обычно принимаемый за основной.

Оценим влияние миграции ионов во вмещающих породах на величину предельной плотности (силы) тока для модели катодного восстановления катионов из раствора на плоской поверхности электрода, т.е. для одномерного случая. Дифференциальное уравнение концентрации катионов во вмещающей среде в этом случае принимает вид[xx]

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{uE}{D}\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \qquad (1)$$

где x – расстояние от поверхности катода; E – модуль вектора напряженности электрического поля; u и D – подвижность и коэффициент диффузии катиона соответственно.

При гальванодинамическом способе поляризации приближенно можно положить

$$E = \rho j_м \approx \rho j = \rho a \tau, \qquad (2)$$

где j и $j_м$ – плотность полного и миграционного тока соответственно; a – скорость изменения плотности тока; ρ – удельное сопротивление вмещающих пород.

Подставляя выражение (2) в уравнение (1), приведем его к виду

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{u\rho a\tau}{D}\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0. \qquad (3)$$

[x] Рысс Ю.С. Геоэлектрохимические методы разведки. Л.: Недра, 1983. 254 с.

[xx] Путиков О.Ф. Основы теории геоэлектрохимических методов разведки. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 172 с.

Граничные и начальное условия при гальванодинамическом способе поляризации имеют вид

$$|j|_{x=0} = (-j_д + j_м)_{x=0} = zF\left(D\frac{\partial C}{\partial x} + uEC\right)_{x=0} \approx$$

$$\approx zF\left(D\frac{\partial C}{\partial x} + u\rho a\tau C\right)_{x=0} = a\tau; \qquad (4)$$

$$C|_{x\to\infty} \to C_0; \quad C|_{\tau=0} = C_0,$$

где C_0 – начальная концентрация катиона во вмещающей среде; z – валентность катиона; F – число Фарадея.

Для решения задачи (3)-(4) перейдем от системы координат $x;\tau$ к движущейся с переменной скоростью системе координат $x' = x + 0{,}5u\rho a\tau^2;\ \tau$. В этой новой системе координат задача примет вид

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} - \frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0 \qquad (5)$$

при

$$zF\left(D\frac{\partial C}{\partial x'} + u\rho a\tau C\right)_{x'=0,5u\rho a\tau^2} = a\tau; \qquad (6)$$

$$C|_{x'\to\infty} \to C_0; \quad C|_{\tau=0} = C_0. \qquad (7)$$

Решение уравнения (5) при условиях (7) можно представить в виде

$$C = C_0 + \int_0^\tau B(\xi)\,Erf\left[\frac{x'}{2\sqrt{D(\tau-\xi)}}\right]d\xi, \qquad (8)$$

где $B(\tau)$ – произвольная функция; $Erf(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\varepsilon^2}d\varepsilon$ – интеграл вероятности.

Подставляя выражение (8) в условие (6), получим интегральное уравнение для нахождения неизвестной функции $B(\tau)$

$$\int_0^\tau B(\xi)K(\tau,\xi)d\xi = \left(\frac{1}{zF} - C_0 u\rho\right)a\tau, \qquad (9)$$

где ядро уравнения

$$K(\tau,\xi) = u\rho a\tau\,Erf\left[\frac{u\rho a\tau^2}{4\sqrt{D(\tau-\xi)}}\right] - \sqrt{\frac{D}{\pi(\tau-\xi)}}\,e^{-\frac{u^2\rho^2a^2\tau^4}{16D(\tau-\xi)}}. \qquad (10)$$

Для получения приближенного решения рассмотрим уравнение (9) при $\rho = 0$, т.е. при нулевом удельном сопротивлении вмещающей среды. В этом случае из выражения (10) имеем

$$K(\tau,\xi)|_{\rho=0} = -\sqrt{\frac{D}{\pi(\tau-\xi)}}$$

и уравнение (9) можно записать в виде

$$-\sqrt{\frac{D}{\pi}}\int_0^{\tau}\frac{B(\xi)}{\sqrt{\tau-\xi}}\,d\xi=\frac{a\tau}{zF}. \qquad (11)$$

Решением интегрального уравнения (II) является функция

$$B(\tau)=-\frac{2a\sqrt{\tau}}{zF\sqrt{\pi D}},$$

подставив которую в выражение (8) и переходя к старым координатам x; τ, получим приближенное выражение для концентрации катионов

$$C=C_0-\frac{2a}{zF\sqrt{\pi D}}\int_0^{\tau}\sqrt{\xi}\,\mathrm{Erf}\left[\frac{x+0{,}5u\rho a\tau^2}{2\sqrt{D(\tau-\xi)}}\right]d\xi. \qquad (12)$$

Полагая $x=0$, найдем значение концентрации C у поверхности электронного проводника:

$$C\big|_{x=0}=C_0-\frac{2a}{zF\sqrt{\pi D}}\int_0^{\tau}\sqrt{\xi}\,\mathrm{Erf}\left[\frac{u\rho a\tau^2}{4\sqrt{D(\tau-\xi)}}\right]d\xi.$$

Предельное состояние наступает в момент времени $\tau_{пр}$, когда $C\big|_{x=0}=0$. Отсюда

$$0=C_0-\frac{2a}{zF\sqrt{\pi D}}\int_0^{\tau_{пр}}\sqrt{\xi}\,\mathrm{Erf}\left[\frac{u\rho a\tau_{пр}^2}{4\sqrt{D(\tau_{пр}-\xi)}}\right]d\xi. \qquad (13)$$

Выполняя в (I3) интегрирование по частям и используя соотношение

$$j_{пр.0}^{3/2}=(3/4)C_0zF\sqrt{\pi Da}$$

после замены в нем $C_{max}-C_0\to C_0$, $j_{пр}\to j_{пр.0}$, где $j_{пр.0}$ – предельная плотность тока при отсутствии влияния миграции ионов[x], выражение (I3) приведем к виду

$$\frac{j_{пр.0}}{j_{пр}}=\frac{I_{пр.0}}{I_{пр}}=\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\chi_л}^{\infty}\left(1-\frac{\chi_л^2}{\beta^2}\right)e^{-\beta^2}d\beta\right]^{2/3}, \qquad (14)$$

где $j_{пр}(I_{пр})$ – предельная плотность (сила) тока при наличии миграции ионов; $\chi_л$ – безразмерный параметр в случае линейного увеличения плотности тока со временем,

$$\chi_л=\frac{u\rho j_{пр}^{3/2}}{4\sqrt{Da}}. \qquad (15)$$

Выражение (I5) приводится к общему виду безразмерного параметра χ[xx], показывающего отношение пути, пройденного ионами за счет миграции, к пути, пройденному за счет диффузии:

$$\chi_л=\frac{u\rho j_{пр}^{3/2}}{4\sqrt{Da}}=\frac{v_{ср}\tau_{пр}}{2\sqrt{D\tau_{пр}}},$$

---

[x] Путиков О.Ф. Основы теории геоэлектрохимических методов разведки. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 172 с.

[xx] Там же.

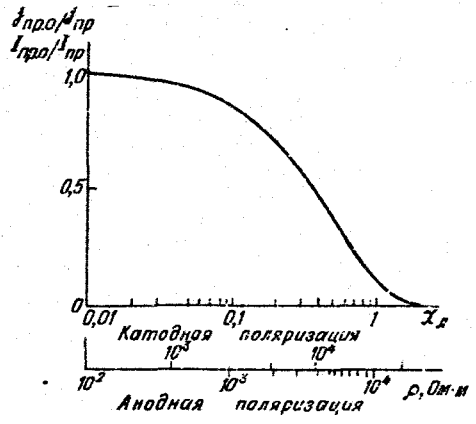
где $v_{ср} = 0{,}5u\rho j_{пр}$ – средняя скорость миграции ионов при линейном возрастании напряженности электрического поля во времени.

В условиях КСПК можно положить $j_{пр} = 1/K_{100}$, $u = zFD/(RT)$, $j_{пр} = \alpha\tau_{пр}$, где K_{100} – переходный коэффициент Ю.С.Рисса (см. указанную работу); R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

С учетом этих соотношений получим удобное для практических исследований выражение

$$\chi_л = \frac{u\rho j_{пр}^{3/2}}{4\sqrt{Da}} = \frac{zF\sqrt{D}\,\rho}{4RTK_{100}}\sqrt{\tau_{пр}}\,. \qquad (16)$$

Функция (14) табулирована и исследована студенткой Санкт-Петербургского горного института Л.Рацифандриаманана (Мадагаскар). Согласно графику этой функции (см.рисунок) с увеличением параметра $\chi_л$, т.е. влияния процесса миграции ионов, увеличивается и предельная плотность (сила) тока $j_{пр}(I_{пр})$ по сравнению с таковой $j_{пр.о}(I_{пр.о})$ при действии только процесса диффузии. Интерпретация данных КСПК требует знания величины $I_{пр.о}$. По известному параметру $\chi_л$ с помощью графика можно в значение зарегистрированной предельной силы тока $I_{пр}$ ввести поправку за миграцию ионов, т.е. по известной величине $I_{пр}$ найти соответствующую величину $I_{пр.о}$.



Влияние миграции ионов во вмещающих породах на предельную плотность тока $j_{пр}(I_{пр})$ по Л.Рацифандриаманана. Масштаб на оси удельного сопротивления ρ вмещающих пород соответствует следующим значениям параметров: $z = 2$; $t = 20$ °С; $zF/(RT) = 80$ В$^{-1}$; $D = 10^{-10}$ м^2/с; $\tau_{пр} = 10^4$ с; $K_{100} = 500$ м^2/А (катодный процесс); $K_{100} = 200$ м^2/А (анодный процесс)

При практических расчетах для оценки величины $\chi_л$ удобно использовать выражение (16), так как входящие в это выражение величины либо известны, либо могут быть определены экспериментально.

Например, для первой реакции сульфидов имеем $z = 2$. Тогда при $t = 20$ °С отношение $zF/(RT) = 80$ В$^{-1}$. В осадочных пористых породах $D \approx 10^{-10}$ м^2/с. При максимальном предельном токе $I_{пр} = 150$ А и стандартной скорости его изменения 15 мА/с имеем $\tau_{пр} = 10^4$ с. При этих данных в соответствии с выражением (16) можно построить зависимость $j_{пр.о}/j_{пр}$ $(I_{пр.о}/I_{пр})$ от удельного сопротивления вмещающей среды ρ (учитывая, что для катодных реакций $K_{100} = 500$ м^2/А, для анодных $K_{100} = 200$ м^2/А).

Как видно из графика, поправка в предельный ток за влияние миграции ионов необходима только при высоком удельном сопротивлении вмещающих пород (для рассмотренного примера при допустимой погрешности определения $I_{пр.о}$ около 20 % для катодных реакций при $\rho > 3\cdot10^3$ Ом·м, для анодных реакций при $\rho > 1{,}3\cdot10^3$ Ом·м). При уменьшении $\tau_{пр}(I_{пр})$ значения удельного сопротивления вмещающих пород, при которых необходима поправка, соответственно возрастают.