Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1987, т. 113

УДК 550.849.082.75

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В СЛУЧАЕ НЕСКОЛЬКИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

О.Ф.ПУТИКОВ

Предельная сила тока электрохимической реакции является основным параметром поляризационной кривой, используемым при количественной интерпретации данных контактного и бесконтактного способов поляризационных кривых (КСПК и БСПК) [3]. Однако эта величина зависит не только от характеристик рудного тела, но при гальванодинамическом способе поляризации и от скорости изменения плотности тока данной электрохимической реакции.

Если на поверхности рудного тела протекает одна электрохимическая реакция, то при линейном со временем увеличения силы тока поляризации плотность тока также увеличивается с постоянной скоростью. Это положение лежит в основе используемых в настоящее время приемов интерпретации данных КСПК и БСПК [3]. Однако на поверхности полиминерального рудного тела при достаточно длительной поляризации возможно последовательное возбуждение и одновременное протекание нескольких электрохимических реакций. В этом случае в процессе поляризации происходит перераспределение доли общего тока и соответствующей плотности тока, обеспечивающих различные электрохимические реакции. Скорость увеличения плотности тока данной электрохимической реакции (кроме первой) в этих условиях не остается постоянной.

Рассмотрим сначала случай равенства площадей поверхности различных минералов, выходящих на поверхность рудного тела. Процесс развития каждой электрохимической реакции разделим на два участка: "активный", определяемый отрезком времени от начала данной электрохимической реакции до достижения предельного состояния ее, и "пассивный", наступающий после достижения предельного состояния.

На "активном" участке i-й электрохимической реакции, происходящей на плоской поверхности минерала, концентрация C_i ионов, поступающих во вмещающую ионопроводящую среду в результате электрохимической реакции на минерале, подчиняется одномерному уравнению диффузии

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

где x – расстояние от плоскости минерала; τ – время; D – коэффициент диффузии ионов в растворе (вмещающей среде).

При гальванодинамическом способе поляризации плотность тока j_i, имеющего в данном случае диффузионную природу, i-й электрохимической реакции на поверхности электрода является некоторой функцией времени:

$$j_i = -z F D \left.\frac{\partial C_i}{\partial x}\right|_{x=0} = \Psi_i(\tau), \qquad (2)$$

где z – валентность ионов, поступающих в результате электрохимической реакции во вмещающую среду; F – число Фарадея.

Краевые условия данной задачи имеют вид

$$C_i\Big|_{\tau=0} = C_{0_i}; \quad C_i\Big|_{x\to\infty} \to C_{0_i}, \qquad (3)$$

где C_{0_i} – начальная концентрация ионов, образующихся в результате i-й электрохимической реакции, во вмещающей среде.

Решение задачи (I)-(3), получаемое методами операционного исчисления и описывающее распределение концентрации рассматриваемых ионов на "активном" участке i-й электрохимической реакции, можно записать в виде

$$C_i(\tau, x) = C_{0_i} + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_0^{\tau} \frac{\Psi_i(\tau-\mu)\, e^{-\frac{x^2}{4D\mu}}}{\sqrt{\mu}}\, d\mu. \qquad (4)$$

Предельное состояние i-й электрохимической реакции наступает в момент времени $\tau = \tau_i$, когда концентрация рассматриваемых ионов у поверхности минерала (при $x = 0$) станет максимально возможной $C_{max\,i}$ [2]. Поэтому, исходя из выражения (4), получим уравнение для вычисления $\tau = \tau_i$:

$$C_{max\,i} = C_{0_i} + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_0^{\tau_i} \frac{\Psi_i(\tau_i-\mu)}{\sqrt{\mu}}\, d\mu. \qquad (5)$$

Распределение концентрации ионов i-й реакции в предельном состоянии ее найдем, положив в выражении (4) $\tau = \tau_i$:

$$C_i(\tau_i, x) = C_{0_i} + \frac{1}{zF\sqrt{\pi D}} \int_0^{\tau_i} \Psi_i(\tau_i-\mu)\, \frac{e^{-\frac{x^2}{4D\mu}}}{\sqrt{\mu}}\, d\mu. \qquad (6)$$

Концентрацию ионов i-й реакции во вмещающей среде на "пассивном" участке найдем из решения задачи

$$\frac{\partial^2 C_i^*}{\partial x^2} - \frac{1}{D}\frac{\partial C_i^*}{\partial \tau} = 0; \quad C_i^*\Big|_{\tau=0} = C_i(\tau_i, x); \; C_i^*\Big|_{x=0} = C_{max\,i}; C_i^*\Big|_{x\to\infty} = C_{0_i}, \qquad (7)$$

где τ – время, прошедшее после установления предельного состояния i-й электрохимической реакции.

Решение задачи (7) с помощью результатов работы [I] можно представить в виде

$$C_i^*(\tau, x) = C_{max_i}\, \mathrm{Erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) + \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_0^{\infty} C_i(\tau_i, \xi)\left[e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D\tau}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D\tau}}\right] d\xi.$$

Следовательно, плотность тока на "пассивном" участке i-й электрохимической реакции у поверхности минерала:

$$j_i^* = j_i^*\Big|_{x=0} = -\varkappa F D \frac{\partial C_i^*}{\partial x}\Big|_{x=0} =$$

$$= \varkappa F C_{max_i}\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} - \frac{\varkappa F}{2\tau\sqrt{\pi D\tau}}\int_0^{\infty} C_i(\tau_i,\xi)\, e^{-\frac{\xi^2}{4D\tau}}\,\xi\, d\xi .$$

Подставляя в это выражение формулу (6), меняя порядок интегрирования и частично выполняя его, получим

$$j_i^*(\tau) = \varkappa F\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}}\left[\left(C_{max_i} - C_{0_i}\right) - \frac{1}{\varkappa F\sqrt{\pi D}}\int_0^{\tau_i}\psi_i(\tau_i-\mu)\frac{\sqrt{\mu}}{(\mu+\tau)}\,d\mu\right]. \qquad (8)$$

На "активном" участке первой электрохимической реакции (i = I) полная плотность тока $j(\tau)$ равна парциальной плотности тока первой электрохимической реакции $j_1(\tau)$.

Соответственно, при линейном изменении плотности силы тока во времени

$$\psi_1(\tau) = j_1(\tau) = j(\tau) = a\tau , \qquad (9)$$

где a – скорость изменения плотности тока.

Подставим выражение (9) в соотношение (8) при i = I и выполним интегрирование, тогда

$$j_1^* = \varkappa F\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}}\left\{\left(C_{max_1} - C_{0_1}\right) - \frac{a}{\varkappa F\sqrt{\pi D}}\left[\frac{4}{3}\tau_1^{3/2} + 2\tau\sqrt{\tau_1} - 2(\tau_1+\tau)\sqrt{\tau}\,\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau}}\right]\right\}. \qquad (10)$$

Для первой электрохимической реакции имеет место соотношение [2]:

$$C_{max_1} - C_{0_1} = \frac{4}{3}\frac{a}{\varkappa F\sqrt{\pi D}}\tau_{10}^{3/2}, \qquad (11)$$

где τ_{10} – предельное время первого электрохимического процесса, приведенное к условию линейного возрастания парциальной плотности тока во времени со скоростью a.

Учитывая, что на основании формулы (9) имеем $\tau_{10} = \tau_1$ (здесь τ_1 – реальное предельное время первой электрохимической реакции), из соотношения (11) получим

$$C_{max_1} - C_{0_1} = \frac{4}{3}\frac{a}{\varkappa F\sqrt{\pi D}}\tau_1^{3/2} \qquad (12)$$

С учетом выражения (10), запишем

$$j_1^* = \frac{2}{\pi}\, a\tau_1\left[\left(1+\frac{\tau}{\tau_1}\right)\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau}} - \sqrt{\frac{\tau}{\tau_1}}\right]. \qquad (13)$$

Выражение (9) при $\tau = \tau_1$ дает предельную плотность тока первой электрохимической реакции

$$j_{1пр} = j_1(\tau)\Big|_{\tau=\tau_1} = a\tau_1 . \qquad (14)$$

Следовательно, уравнение (13) примет вид

$$j_1^* = j_{1пр}\frac{2}{\pi}\left[\left(1+\frac{\tau}{\tau_1}\right)arctg\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau}} - \sqrt{\frac{\tau}{\tau_1}}\right]. \qquad (15)$$

Если начало координаты времени совместить с началом «активного" участка второй электрохимической реакции, то для парциальной плотности тока $j_2(\tau)$ можно написать

$$j_2(\tau) = j_{1пр} + a\tau - j_1^*(\tau)$$

откуда с учетом соотношений (14) и (15), получим

$$j_2(\tau) = \psi_2(\tau) = a\tau_1 + a\tau - \frac{2}{\pi}a\tau_1\left[\left(1+\frac{\tau}{\tau_1}\right)arctg\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau}} - \sqrt{\frac{\tau}{\tau_1}}\right]. \qquad (16)$$

Подставляя выражение (16) в уравнение (5) при $i = 2$, найдем

$$C_{max_2} - C_{0_2} = \int_0^{\tau_2}\left\{a\tau_1 + a(\tau-\mu) - \frac{2}{\pi}a\tau_1\left[\left(1+\frac{\tau-\mu}{\tau_1}\right)arctg\sqrt{\frac{\tau_1}{\tau-\mu}} - \sqrt{\frac{\tau-\mu}{\tau_1}}\right]\right\}\frac{d\mu}{\sqrt{\mu}}. \qquad (17)$$

Соотношение, аналогичное (11), для второй электрохимической реакции имеет вид

$$C_{max_2} - C_{0_2} = \frac{4}{3}\frac{a}{z_2 F\sqrt{\pi D}}\tau_{20}^{3/2}, \qquad (18)$$

где τ_{20} – приведенное предельное время второй электрохимической реакции (предельное время, соответствующее постоянной скорости изменения парциальной плотности тока второй электрохимической реакции a).

Выполняя интегрирование в выражении (17) с учетом равенства (18), получим

$$(\tau_{20}/\tau_2)^{3/2} = (1+\tau_1/\tau_2)^{3/2} - (\tau_1/\tau_2)^{3/2}, \qquad (19)$$

Учитывая связь предельной плотности тока и предельного времени: $j_{20} = a\tau_{20}$, $j_2 = a\tau_2$, $j_1 = a\tau_1$ – получим аналог уравнения (19) для предельной плотности тока:

$$(j_{20})^{3/2} = (j_2 + j_1)^{3/2} - (j_1)^{3/2}. \qquad (20)$$

Опуская достаточно громоздкое доказательство, укажем обобщение выражения (20) для произвольной i-й электрохимической реакции:

$$(j_{i_0})^{3/2} = \left(\sum_{\nu=1}^{i} j_\nu\right)^{3/2} - \left(\sum_{\nu=1}^{i-1} j_\nu\right)^{3/2}. \qquad (21)$$

Учитывая сделанное ранее предположение о равенстве площади S, развития всех рассматриваемых электрохимических реакций, умножим равенство (21) на $S^{3/2}$:

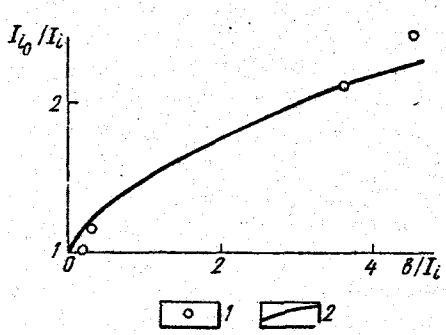
$$I_{i_0}/I_i = \left[\left(1 + b/I_i\right)^{3/2} - \left(b/I_i\right)^{3/2}\right]^{2/3}, \qquad (22)$$

где $b = \sum_{\nu=1}^{i-1} I_\nu$; I_ν ($\nu = 1, 2, \ldots, i-1$) – наблюдаемая предельная сила тока ν-й реакции, предшествующей i-й реакции; I_i – наблюдаемая предельная сила тока i-й реакции; I_{i_0} – приведенная к постоянной скорости изменения плотности тока a предельная сила тока i-й реакции.

Вычисленные по формулам (21) и (22) величины предельной плотности j_{i_0} и силы I_{i_0} тока i-й электрохимической реакции свободны от искажающего влияния предшествующих электрохимических реакций и соответствуют значениям этих величин для постоянной скорости изменения плотности тока a.

В реальных условиях полиминерального рудного тела площади развития различных электрохимических реакций, как правило, не равны. Можно показать, что в этом случае справедлива та же формула (22), но вычисляемая по ней приведенная предельная сила тока i-й реакции I_{i_0} соответствует скорости изменения ее парциальной плотности тока $a = a^* / S_i$ (здесь a^* – скорость изменения полной силы тока; S_i – площадь развития i-й электрохимической реакции).

Для проверки полученных теоретических зависимостей студенты ЛГИ А.А.Колесников и И.М.Жигалов выполнили экспериментальные модельные исследования катодных гальванодинамических поляризационных процессов на медном электроде, погруженном в раствор, имеющий постоянную концентрацию $CdCl_2$ (4,9 г/л) и переменную концентрацию $CuSO_4$. В эксперименте выявлено уменьшение предельной силы тока восстановления ионов кадмия при увеличении предельной силы тока предшествующей реакции восстановления ионов меди. Экспериментальные данные (см. рисунок) удовлетворительно согласуются с теоретической кривой, рассчитанной по формуле (22), и показывают, что изменение предельной силы тока за счет влияния предшествующих реакций может быть значительным.



Зависимость отношения приведенной предельной силы тока I_{i_0} к наблюдаемой I_i от суммарной предельной силы тока предшествующих электрохимических реакций b
1 и 2 – экспериментальные данные и теоретическая зависимость соответственно

Таким образом, для гальванодинамического способа поляризации теоретически и экспериментально обоснована необходимость введения поправки в предельную силу тока электрохимической реакции за счет влияния предшествующих реакций. Такая поправка может быть введена путем вычисления приведенной предельной силы тока реакции с помощью предлагаемых соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., Гостехтеоретиздат, 1952. 392 с.

2. Путиков О.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки. Л., изд.ЛГИ, 1980. 57 с.

3. Рысс Ю.С. Геоэлектрохимические методы разведки (Введение в геоэлектрохимию). Л., Недра, 1983. 254 с.