трубах высокого давления для транспортировки агрессивных сред, таких как пластовая вода или соляная кислота и защищает металл от коррозии.

1. Аль-Шеррави М., Эдаан Э., Аль-Румайти А., Сотник Л., Ляшенко В. Особенности пластмасс в современном строительстве. Международный журнал строительства и технологий, 9, с. 975–984. (2018)
2. Lucas, E. F. ; Mansur, C.R.E. ; Spinelli, L. ; Queirós, Y. G. C. ; Чистое приложение Chem., 81, стр. 473 (2009)
3. Шрам Д., РЕ-RT: новый класс полиэтилена для промышленных труб. Материалы международной конференции по морской механике и арктической инженерии - ОМАЕ. (2006)
4. р.э. Чепмен, глава 8: Природа нефтяных пластов, достижения в области нефтяных наук, Elsevier, 16, с. 155-178, (1983)

Колесников А.В., Агеенко Е.И.

Электровосстановление цинка в отсутствии вклада миграционной составляющей электролиза

*ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
(Россия, Челябинск)*

doi: 10.18411/sr-10-10-2020-02

idsp: sciencerussia-10-10-2020-02

Аннотация

В данной работе была поставлена задача практического исключения вклада миграционной составляющей за счет следующих факторов: проведения электролиза в фоновом растворе сульфата натрия; организации перемешивания электролита (центробежный критерий Рейнольдса R_c составлял 1500); выполнения расчетов плотностей тока в начальный момент протекания электролиза; снятие поляризационных кривых при увеличенной с 20 до 100 мВ/с скорости развертки потенциала. Данный подход позволил в большей степени раскрыть механизм влияния добавок ПАВ на стадию разряда цинка на электроде, что являлось целью нашей работы.

Ключевые слова: цинк, плотность тока, потенциал, поляризация, ток обмена, флокулянты, лигносульфонат, сульфат натрия.

Abstract

In this work, the task was set to reduce the contribution of the migration component due to the following factors: electrolysis in a background solution of sodium sulfate; organization of electrolyte mixing (centrifugal Reynolds criterion R_c was 1500); performing current density calculations at the initial moment of electrolysis flow; acquisition of polarization curves at a potential sweep speed increased from 20 to 100 mV/s. This approach allowed to reveal to a greater extent the mechanism of influence of surfactant additives on the stage of zinc discharge on the electrode, which was the goal of our work.

Keywords: zinc, current density, potential, polarization, exchange current, flocculants, lignosulfonate, sodium sulfate.

Как известно на процесс катодного восстановления цинка оказывают влияние различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), присутствующие в растворах гидрометаллургического производства [1]. К ПАВ относятся пенообразователи, используемые при электролизе цинка, коагулянты (флокулянты), которые добавляют в

растворы для повышения скорости отстаивания пульпы и отделения раствора от нерастворимой массы (цинкового кека) в условиях выщелачивания продуктов обжига.

Многие исследования по изучению катодных и анодных процессов на широком диапазоне состава водных растворов с использованием различных электродов [2] проведены в отсутствии интенсивного перемешивания электролита и с высоким вкладом миграционной составляющей разряда металлов. В монографии [3], указывается для того, чтобы исключить возможность миграционного переноса в исследуемый раствор вводится фоновый электролит в концентрации превышающий, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполяризатора. Исключение миграционного переноса из процесса электролиза за счет перемешивания позволит увеличить вклад в динамику восстановления катионов стадии переноса заряда через межфазную границу «металл – электролит» и глубже понять механизм реакции протекающей на межфазной границе «раствор-электрод».

В данной работе была поставлена задача уменьшения вклада миграционной составляющей за счет следующих факторов:

- проведение электролиза в фоновом растворе сульфата натрия;
- организации перемешивания электролита (центробежный критерий Рейнольдса R_c составлял 1500);
- проведение расчетов плотностей тока в начальный момент протекания электролиза;
- снятие поляризационных кривых при увеличенной с 20 до 100 мВ/с скорости развертки потенциала.

Целью работы являлось исследование влияния добавок ПАВ на разряд цинка при исключении вклада миграционной составляющей электролиза.

Электрохимические исследования проводили в сульфатном электролите, содержащем 0.005, 0.0125 и 0.025 М $ZnSO_4$ в фоновом 0.5 М растворе Na_2SO_4 с введением поверхностно-активных высокомолекулярных веществ: 50 мг/л катионного и анионного коагулянтов (флокулянтов), имеющих товарное название бесфлок К6645 и бесфлок К4034, а также 80 мг/л пенообразователя (лигносульфоната - ЛСТП). Потенциостатические, гальваностатические измерения и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «Potentiostat P-30Jcom» фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки [1]. Рабочий электрод (катод) выполнен из меди площадью 0.1 см^2 ; вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0.20 см^2 , электрод сравнения – хлорсеребряный (AgCl/Ag). Рабочий медный электрод перед работой шлифовали, обезжиривали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в 5 % растворе азотной кислоты в течение 5 секунд и промывали дистиллированной водой. Измерения проводили при комнатной температуре при перемешивании и без перемешивания. В исследованиях использовали медный катод, на котором предварительно осаждали цинк при постоянном потенциале -1200 мВ (AgCl/Ag) в течение 5 мин, используя электролит состава 0.25М $ZnSO_4$. Результаты потенциостатических измерений представлены средними данными, полученными за начальный период 1 с протекания электролиза, а результаты гальваностатических измерений – средними данными за начальный период протекания электролиза 5 с.

При потенциостатических измерениях в фоновом растворе сульфата натрия получены зависимости плотности тока от времени при различных катодных потенциалах: -1100, -1150, -1200, -1250 мВ (Ag/AgCl) без перемешивания и с перемешиванием (рис.1а,б). При этом установлено влияние добавки пенообразователя ЛСТП на показатели плотности тока (рис.2а,б). Увеличение максимальной плотности

тока при проведении электролиза при перемешивании в условиях увеличения линейной развертки потенциала с 20 до 100 мВ/с демонстрируют данные, представленные на рис.3.

Рис.1а

Рис.1б

Рисунок 1 а,б. Зависимость плотности тока (I) от катодного потенциала (E). 1 – при перемешивании; 2 – без перемешивания. Содержание в электролите сульфата натрия 0.5 М и сульфата цинка: **Рис.1а.** – 0.005 М; **Рис.1б** – 0.025 М

Рис.2а

Рис.2б

Рисунок 2а,б. Зависимость плотности тока (I) от катодного потенциала (E) в условиях без перемешивания (**Рис.2а**) и при перемешивании (**Рис.2б**). Содержание в электролите сульфата натрия 0.5 М, а сульфата цинка 0.005 М при добавках ЛСТП: 1 – без добавки; 2 – с добавкой 50 мг/л

Рисунок 3. Зависимость максимальной плотности тока (I) от концентрации сульфата цинка (C) в фоновом растворе 0,5 М сульфата натрия в условиях линейной развертки потенциала в области потенциалов от -1050 до -1250 мВ со скоростью 100 мВ/с (1 – при перемешивании; 3 – без перемешивания) и со скоростью развертки 20 мВ/с (2 – при перемешивании; 4 – без перемешивания)

Во время проведения электролиза в присутствии фонового раствора сульфата натрия поверхность цинкового электрода покрывается чёрным слоем, который легко удаляется. Связано это с окислением восстановленного цинка и с возможным протеканием побочной реакции восстановления сульфат-ионов (1) на катоде, как отмечено в работах [4-5] и обосновано там проведенными термодинамическими расчетами и экспериментальными данными.

Расчет константы равновесия реакции (1) по известным термодинамическим формулам ($\Delta G = -nFE_{\text{O}_2}$ и $\text{Ln}K_p = -\Delta G/RT$) составил $K_p = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Несмотря на полученные невысокие данные константы равновесия, восстановления сульфатов металлическим цинком по реакции (1) возможно при соотношениях сульфата натрия к цинку от 20 до 100, о чем свидетельствуют экспериментальные данные публикации [5].

Сравнивая данные плотностей токов (рис.1а,б), видно существенное возрастание плотностей тока (на порядок и более) в условиях перемешивания в области используемых потенциалов -1000 – 1250 мВ. С увеличением катодного потенциала эффект возрастания плотности тока при перемешивании еще более усиливается.

В условиях без перемешивания при катодных потенциалах (-1100, -1150 мВ) концентрации цинка в растворе 0,005 М влияние добавки ЛСТП практически не проявляется (рис.2а). В то же время в условиях интенсивного перемешивания наблюдаем в этой области потенциалов снижение плотности тока при добавке 50 мг/л ЛСТП (рис.2б). Таким образом, делается вывод, что пенообразователь ЛСТП, когда скорости доставки катионов цинка к поверхности электрода повышаются, влияет непосредственно на стадию переноса заряда через межфазную границу «металлический электрод - электролит». Как следует из результатов нашей работы, при возрастании миграционной составляющей разряда цинка (уменьшение соотношения концентрации сульфата натрия к концентрации цинка в фоновом растворе) эффект влияния ЛСТП или изменяется на противоположенный или вообще не проявляется при указанной количестве добавки (рис.3).

Для изучения механизма процесса электролиза цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания был рассчитан порядок реакции по иону цинка при четырех потенциалах. В расчетах использовали данные тока разряда,

определенного потенциостатическим методом, за первую секунду начала процесса/ Расчеты проведены по ниже приведенным уравнениям зависимости тока разряда от концентрации цинка в растворе:

$$i_k = K \cdot (C_{Zn^{2+}})^z$$

$$Lgi_k = LgK + z \cdot LgC_{Zn^{2+}},$$

где i_k – ток, мкА, z – порядок реакции по иону цинка, K – константа.

Результаты приведены на рис. 4 и 5.

Рисунок 4. Логарифмическая зависимость начальной величины тока (J) (за 1 с) от концентрации цинка (C) в электролите с фоном Na_2SO_4 (0,5 моль/л) при разных потенциалах (-1100; -1150; -1200; -1250) мВ по Ag/AgCl). Раствор без пенообразователя. В условиях перемешивания

Рисунок 5. Логарифмическая зависимость начальной величины тока (J) (за 1 с) от концентрации цинка (C) в электролите с фоном Na_2SO_4 (0,5 моль/л) при разных потенциалах (-1100; -1150; -1200; -1250) мВ по Ag/AgCl). Раствор с добавкой 80 мг/л пенообразователя. В условиях перемешивания

По данным рис.4,5 видно, что все зависимости с высокими коэффициентами корреляции (R^2 0,98-0,99 и выше) описываются прямыми линиями. С добавкой пенообразователя порядок реакции по цинку для исследуемой системы в среднем возрастает при 4-х потенциалах с $1,224 \pm 0,059$ до $1,475 \pm 0,126$. Считаем, что повышение порядка реакции выше единицы по концентрации цинка в электролите в системе с перемешиванием, связано с переходом процесса из диффузионного в смешанный режим. Присутствие пенообразователя, за счет некоторого торможения разряда цинка, повышает вероятность перехода процесса в смешанный режим, кинетика которого определяется в основном продолжительностью двух стадий: скоростью движения катиона в электролите и переноса заряда через межфазную границу «металл-электролит».

Как показали наши данные, снятые в гальваностатическом режиме (рис.6 а,б), в условиях интенсивного перемешивания снижается поляризация. Поляризация электрода при плотности тока $1,7 \text{ мА/см}^2$ в присутствии катионного флокулянта уменьшается в 1,6 раза, а в присутствии анионного флокулянта и без добавки – почти в 3 раза. В отсутствии перемешивания при добавке к электролиту катионного флокулянта поляризация возросла только в 1,1 раза. Полученные выше данные также свидетельствует об изменении механизма протекания электролиза цинка, так в условиях интенсивного перемешивания, когда значительно ускоряется процесс массопереноса, начинает возрастать вклад в динамику процесса стадии переноса заряда через межфазную границу «электрод – электролит», так называемой электрохимической стадии. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные

влияния анионных и катионных ПАВ на процесс разряда цинка. Таким образом, полученные экспериментальные данные в условиях интенсивного перемешивания в присутствии фоновой раствора сульфата натрия, пенообразователя, анионных и катионных коагулянтов (флокулянтов) согласуются с теоретическими представлениями электрохимических процессов [6,7].

Рисунок ба. Зависимость поляризации ($-\eta$) от плотности тока ($-I$) при проведении электролиза раствора $0.025\text{ M ZnSO}_4 + 0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в условиях перемешивания. 1-без коагулянта; 2-анионный; 3-катионный.

Рисунок бб. Зависимость поляризации ($-\eta$) от плотности тока ($-I$) при проведении электролиза раствора $0.025\text{ M ZnSO}_4 + 0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в условиях отсутствия перемешивания. 1-без коагулянта; 2-анионный; 3-катионный.

Таким образом, полученные экспериментальные данные в условиях перемешивания в присутствии фоновой раствора сульфата натрия, пенообразователя, анионных и катионных коагулянтов (флокулянтов) позволяют правильно трактовать результаты исследования с позиций электрохимической кинетики электродных процессов.

- Колесников А.В., Козлов П.А. Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различных плотностях тока // Цветные металлы, 2018, № 8, с. 45-49.
- Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ // Конденсированные среды и межфазные границы, 2016, Т.18, № 1, с. 46-55.
- Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. Москва, Мир, 1974, 552 с.
- Колесников А.В. Исследование причин эффективного использования лигносульфоната в электролизе цинка // Бутлеровские сообщения, 2014, Т. 40, № 12, с.110-116.
- Колесников А.В., Фоминых И.М. Параметры электролиза сульфатных растворов цинка // Бутлеровские сообщения, 2017, Т.51, № 8, с. 89-97. DOI: jbc-01/17-51-8-89
- Эткинс П. Физическая химия, Москва, Мир, 1980. Т.2, 584 с.
- Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е, испр. и доп., Ленинград, Химия, 1974, 567 с.