

УДК 544.653.3

## ВТОРИЧНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА У ГЛАДКОГО КАТОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СОЛЕВОГО РАСПЛАВА. 2. РАСЧЕТЫ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГИПОТЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2020 г. А. П. Храмов<sup>а, \*</sup>, А. А. Чернышёв<sup>а, б, \*\*</sup>, А. В. Исаков<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Химико-технологический институт  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: a.khramov@ihte.uran.ru

\*\*e-mail: aac-yp@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 13.12.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Приведены результаты расчетов для нескольких гипотетических экспериментов в рамках модели стационарного процесса вторичного восстановления ионов тугоплавкого металла щелочным металлом, образующимся на гладком катоде в ходе электролиза солевого расплава. Приведены упрощенные выражения для приблизительных расчетов профилей концентраций внутри диффузионного слоя.

*Ключевые слова:* модель катодного процесса в щелочно-галогенидном расплаве, модель вторичного восстановления на катоде щелочным или щелочноземельным металлом

**DOI:** 10.31857/S0424857020090066

### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] представлена модель процесса вторичного восстановления ионов тугоплавкого металла у катода. В настоящей работе предложен простой путь расчета всех величин, фигурирующих в модели. Эти величины рассчитаны для некоторых гипотетических случаев и сделаны соответствующие выводы.

В первую очередь надо отметить, что мы исходили из того, что толщина диффузионного слоя  $\delta$  изменяется при изменении плотности тока  $i$ . Модельные расчеты для натурального эксперимента это подтвердили, и в следующей работе мы подробно остановились на этом [2]. Здесь достаточно отметить, что градиент концентрации ионов тяжелого тугоплавкого металла в растворе у границы катода приводит к градиенту плотности жидкой фазы. Это в свою очередь ведет к возникновению конвективного перемешивания. Вероятно, процесс вторичного восстановления до твердых частиц металла внутри диффузионного слоя усиливает перемешивание, так как эти частицы затем расплываются. При усилении перемешивания  $\delta$  уменьшается. При увеличении  $i$  увеличиваются градиенты концентрации и плотности, а также

увеличивается интенсивность выделения твердых частиц, поэтому  $\delta$  уменьшается. Эти изменения неизбежно отражаются на ходе стационарной поляризационной кривой, которая используется при численном воспроизведении натурального эксперимента.

Надо отличать численный гипотетический эксперимент от численного воспроизведения натурального эксперимента. Речь здесь о значениях трех величин:  $E$ ,  $i$ ,  $\delta$ , — которые должны быть выбраны перед расчетом всех возможных профилей от координаты расстояния. Поскольку потенциал  $E$  фактически задает концентрации на границе катода  $c_{\text{BSCat}}$ ,  $c_{\text{ASCat}}$ , а концентрации в объеме уже заданы  $c_{\text{A0}}$ ,  $c_{\text{B0}}$ , то требуется согласование граничных условий для каждого значения  $E$ , то же для  $i$  и для  $\delta$ , — видно из уравнения (24) в [1]. Таким образом, процедура согласования граничных условий — это выбор значений  $E$ ,  $i$ ,  $\delta$ .

Каждый численный эксперимент начинается с выбора любых значений для любых двух величин из этих трех. Выбор делается из каких угодно соображений, уместных с точки зрения исследования. Этот выбор может быть определен условиями в экспериментальной ячейке в случае исследования

процесса путем численного воспроизведения натурального эксперимента; в другом случае выбор будет сделан с целью моделирования процесса в технологическом аппарате, когда при проектировании аппарата исследуются результаты гипотетических экспериментов, и т.д. Значение третьей величины необходимо согласовать с тем, что было выбрано:

1. Сначала задается значение  $E$  и проводятся вычисления условно постоянных концентраций по уравнениям (30), (31), (32), (33) в [1]; если есть возможность учесть зависимость  $\gamma_B$  от концентрации, то для области высоких концентраций  $B$  на поверхности катода (при больших отрицательных значениях  $E$ ) в систему добавляется эмпирическое уравнение типа (26) в [1].

2. Далее искомое значение третьей величины вычисляется по (24) в [1]; если искомая третья величина это  $E$ , то на шаге 2 проверяется равенство (24) в [1] и, если необходимо, делается приращение  $\pm \Delta E$  и вычисления повторяются сначала с шага 1, и т.д. вплоть до соблюдения равенства (24) в [1].

В итоге можно получить множество согласованных вариантов  $E, i, \delta$ . Например, при неизменном значении  $E$  или  $i$  (или  $\delta$ ). В натурном эксперименте принципиально то же самое – можно задать любое значение  $E$  с помощью потенциостата. Для получения разных значений  $i$  при неизменном  $E$  надо изменять режим конвективного перемешивания в ячейке, тогда для каждого значения  $\delta$  установится соответствующее значение  $i$ . Для натурального эксперимента это можно назвать “процедурой согласования” трех упомянутых величин в случае исследования с условием:  $E = \text{const}$ .

Итак, каждая пара значений  $E, i$  – это отдельный численный эксперимент. Пары  $E, i$ , полученные при поляризационных измерениях в условиях вторичного восстановления, в расчетах приводят к численному воспроизведению натуральных экспериментов. Любая другая пара  $E, i$  приводит к гипотетическому эксперименту, который мог бы стать натурным только при соответствующем перемешивании в натурном эксперименте ( $\delta$ ). Однако надо понимать, что не любой гипотетический эксперимент может быть реализован в виде натурального. Здесь два ограничения – сверху и снизу:  $\delta$  в гипотетическом эксперименте слишком велика, и естественная конвекция в натурном эксперименте не позволит диффузионному слою увеличиться до этого значения;  $\delta$  в гипотетическом эксперименте слишком мала, и даже принудительная конвекция в натурном эксперименте (с помощью мешалки либо с помощью вибрации самого катода или вращения на максимальных оборотах) не сможет усилить массообмен до нужной интенсивности и не сможет в достаточной

степени уменьшить толщину диффузионного слоя. Тем не менее, с помощью мешалки с регулируемой интенсивностью перемешивания можно реализовать в виде натурального эксперимента многие гипотетические варианты.

## РАСЧЕТЫ ПО МОДЕЛИ ВТОРИЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГЛАДКОМ КАТОДЕ

### Ход расчетов

Расчеты сделаны в среде Excel, при этом сначала задавали константы  $D_A, D_B, D_L$  (см<sup>2</sup>/с), выбрали или вычисляли значения  $E_{o/B}^0, \text{const}(B), \gamma_\infty, a_{B^{m+}}, k, n, z$ , после этого рассчитывали константу  $K_c^{**}$  и условно постоянные величины  $c_{ASCat}, c_{BSCat}, c_{LSCat}, c_{A0}, c_{B0}, c_{L0}$  (моль/см<sup>3</sup>). Все расчетные величины находились в своих запрограммированных ячейках.

Далее выбирали и согласовывали  $E, i, \delta$ . При согласовании параметра  $E$  путем подбора проверяли на равенство нулю разницы между левой и правой частью уравнения (24) в [1]. Подбор делали с использованием инструмента Excel Подбор параметра. Во всех вычислениях здесь и далее применяли максимально возможную для персонального компьютера точность. Инструмент Подбор параметра не всегда справляется с согласованием параметра  $E$ . Иногда он останавливал вычисления на значении проверяемой разницы, например  $10^{-15}$ . В этом случае подбор заканчивали вручную. В редких случаях останавливаться приходилось на значении разницы  $10^{-22}$ , но зачастую это был ноль. В случае согласования параметра  $i$  или  $\delta$  процедура подбора не нужна. В случае численного воспроизведения натурального эксперимента процедура подбора не нужна, так как надо согласовывать  $\delta$ .

Далее для каждого значения  $x/\delta$  рассчитывали одновременно  $c_B, c_A, c_L, w, c'_{B(x/\delta)}, c'_{L(x/\delta)}, c''_{B(x/\delta)}, V_{AM}$ , а также  $i_1$  для  $x/\delta = 0$  и  $i_{2V}$  для  $x/\delta = 1$ . Для этого все величины программировали в своих ячейках по соответствующим выражениям и со ссылками друг на друга, а значение в ячейке, предназначенной для величины  $c_B$  для данной точки на оси  $x/\delta$ , было подбираемым параметром. Подбор делали, начиная со значения  $c_B$  для предыдущей выбранной точки на оси  $x/\delta$ . Подбор делали всегда с использованием инструмента Подбор параметра. При подборе проверяли на равенство нулю разницы:

$$K_c^{**} \frac{c_A^z c_B^n \gamma_B^n}{c_L^{zk}} - 1 = 0 \tag{1}$$

**Таблица 1.** Условия и результаты численных гипотетических экспериментов\*

№	Вариант системы: $D_A = 2 \times 10^{-5}$ , $D_L = 5 \times 10^{-5}$ $D_B = 5 \times 10^{-3}$ , $E_{o/B}^0 = -3.474$ $\gamma_\infty = 25$ , $T = 1073$ $c_{A0} = 1 \times 10^{-4}$				Выбор эксперимента и согласование величин: $E = -3.000$ $i = 0.200$		Результат					Рис.
	$K_c^{**}$	$n$	$k$	$c_{L0}$	$\delta$	$i_1$	$i_{2Cat}$	$i_{2V}$	$\Delta x/\delta$	$x_m/\delta$		
1	$1 \times 10^{10}$	1	0	—	$1.24 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-4}$	0.182	0.018	0.18	0.93	1.1	
2	$1 \times 10^{10}$	4	7	$5.6 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-7}$	0.194	0.006	0.15	0.746	1.2	
3	$1 \times 10^{15}$	2	0	—	$1.32 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-5}$	0.185	0.015	0.26	0.842	1.3	
4	$1 \times 10^{18}$	2	0	—	$1.35 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-8}$	0.1996	$5.0 \times 10^{-4}$	0.045	0.854	1.4	
5	$7 \times 10^{23}$	4	7	$5.6 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-2}$	0	0.200	$2.1 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-4}$	0.7726	1.5	
6	$D_A = 5 \times 10^{-5}$ $D_B = 7.5 \times 10^{-5}$ , $\gamma_\infty = 25$				$E = -3.269$ $i = 1.200$						1.6	
7	$1 \times 10^{10}$	1	0	—	$1 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-4}$	1.20	$7.2 \times 10^{-4}$	0.11	0.598	1.7	
	$D_A = 5 \times 10^{-5}$ $D_B = 7.5 \times 10^{-5}$ , $\gamma_\infty = 1$				$E = -2.972$ $i = 1.200$							
	$1 \times 10^{10}$	1	0	—	$1 \times 10^{-3}$	$7.8 \times 10^{-3}$	1.174	0.018	0.48	0.604		

\*Размерности величин:  $D$  – см<sup>2</sup>/с,  $E$  – В,  $i$  – А/см<sup>2</sup>,  $\delta$  – см,  $x$  – см,  $T$  – °К,  $c$  – моль/см<sup>3</sup>. № 2, 5, 6, 7 –  $V = 43.5$  см<sup>3</sup>/моль. № 1, 3, 4 –  $V = 49.4$ .

либо

$$K_c^{**} - \frac{c_L^{zk}}{c_A^z c_B^n \gamma_B^n} = 0. \quad (2)$$

Точность, с которой добивались для разницы (1) или (2) значения, равного нулю, сильно зависит от участка на оси расстояний  $x/\delta$  и от рассчитываемой системы, а также от формулы для разницы: для формулы (2) разница больше. В основном разница составляла  $10^{-2}$ – $10^{-15}$ , очень часто ноль. В одном случае эта разница доходила до  $10^{+13}$  (случай со значением  $K_c^{**} = 6 \times 10^{21}$ ,  $n = 4$ ,  $k = 7$ , при  $i = 5$  А/см<sup>2</sup>, на участке  $x/\delta < 0.4$  (при этом  $x_m/\delta = 0.93$ )). После расчета значений всех функций для всех выбранных значений  $x/\delta$  вычисляли значения  $i_{2x}$ .

При работе с инструментом Подбор параметра приходилось постоянно менять количество итераций, – необходимо задавать свое количество итераций для каждого следующего значения  $x/\delta$ . Для этого первоначально расчет проводили вручную с использованием кнопок Пауза, Продолжить и Шаг внутри процедуры Подбор параметра. Когда становилось понятно, на какой итерации следовало остановить вычисления, нужное количество итераций устанавливали в настройках Excel. Для того чтобы Excel корректно выполнил та-

кое задание, количество итераций должно быть больше 100.

Для случаев, когда  $k = 0$ , мы не переписывали в упрощенном виде формулы, приведенные в [1]. В тот же шаблон Excel-файла вставляли ничтожное значение концентрации  $c_{L0}$ , например  $10^{-40}$  или  $10^{-50}$ , а для  $k$  брали значение 0.

#### Результаты расчетов

##### для некоторых гипотетических экспериментов

Результаты расчетов нескольких гипотетических экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1.1–1.7. Даны, в частности, кривые распределения израсходованного тока вторичного восстановления по толщине диффузионного слоя,  $i_{2x} - x/\delta$ . По этим кривым определяли ширину зоны  $\Delta x$ , в которой расходует 95% тока вторичного восстановления  $i_{2Cat}$ , расходуемого в пределах диффузионного слоя у катода. Для достаточно высокой точности интегрирования каждый раз определяли интервалы  $x/\delta$ , где нужно было делать вычисления с достаточно мелким шагом вдоль оси  $x/\delta$ .

Пять экспериментов проведены при одинаковой плотности тока и одинаковом потенциале, то есть при одинаковой мольно-долевой концентрации  $N_{BSCat}$  (табл. 1, № 1–5). Константы  $K_c^{**}$ ,  $n$ ,  $k$

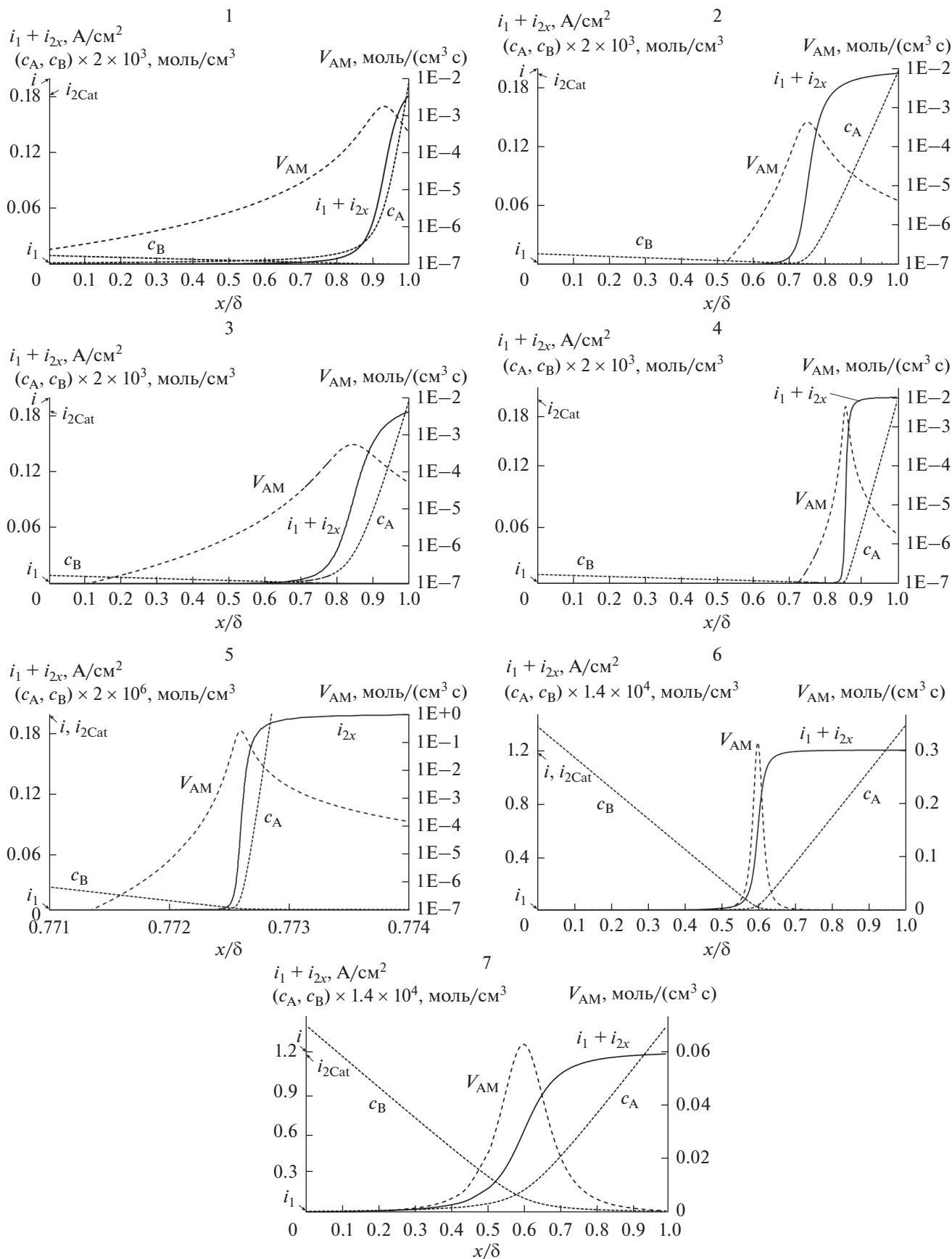


Рис. 1. Результаты численных гипотетических экспериментов. Условия и численные результаты приведены в табл. 1.

менялись, а также  $c_{\text{BSCat}}$  менялась за счет изменения  $V$ , поэтому менялось и значение  $\delta$  (подбираемый параметр при согласовании). Увеличение  $n$  и  $k$  и увеличение  $c_{\text{BSCat}}$  (на  $\approx 13\%$ ) при прочих равных привело к увеличению  $\delta$  и к уменьшению  $i_1, i_{2V}, \Delta x/\delta, x_m/\delta$  (табл. 1, № 1, 2).

Два эксперимента проведены при одинаковых  $i$  и  $\delta$  (табл. 1, № 6, 7). Константа  $\gamma_\infty$  изменилась, поэтому изменилось и значение  $E$  (подбираемый параметр при согласовании). Уменьшение  $\gamma_\infty$  при прочих равных привело к увеличению  $i_1, i_{2V}, \Delta x/\delta$ , а также к значительному уменьшению пика скорости реакции  $V_{\text{AM}}$  (рис. 1, эксперименты 1.6, 1.7).

Из табл. 1 видно, что ширина зоны вторичного восстановления  $\Delta x/\delta$  быстро уменьшается с увеличением  $K_c^{**}$ . Это означает, что в случае достаточно большого значения  $K_c^{**}$  некоторые расчеты по модели можно проводить, выстраивая профили концентраций по упрощенной методике. Для этого надо принять, что на оси расстояний вдоль нормали к поверхности катода внутри диффузионного слоя существует только одна точка, где объемная скорость вторичного восстановления существенно больше нуля. Это точка максимума скорости вторичного восстановления  $x_m$ . При этом надо принять, что весь металл **A** восстанавливается по механизму вторичного восстановления внутри диффузионного слоя. Конечно, это не точка, а поверхность внутри диффузионного слоя, огибающая катод и пересекающая ось расстояний в точке  $x_m$ . В итоге получится два участка на оси расстояний: 1 – от поверхности катода до точки  $x_m$ , 2 – от точки  $x_m$  до границы диффузионного слоя. На обоих участках будет линейная зависимость концентрации от расстояния  $x$ . На участке 1 – для  $c_B(x)$ , на участке 2 – для  $c_A(x)$ . Таким образом, можно записать для участка диффузионного слоя  $0 \leq x \leq x_m$ :

$$i = FD_B \frac{c_{\text{BSCat}}}{x_m}, \quad (3)$$

для участка  $x_m \leq x \leq \delta$ :

$$i = nFD_A \frac{c_{A0}}{\delta - x_m}. \quad (4)$$

Учитывая выражения (21) в [1] и (4) получим:

$$\frac{x_m}{\delta} = 1 - \frac{i_d}{i}. \quad (5)$$

Также сделаны расчеты для случая, когда  $K_c^{**}$  существенно превышает значения из табл. 1, – взяли значение  $10^{56}$ . Например, в случае вторичного восстановления при электролизе иридия в хлоридном расплаве эта константа  $> 10^{50}$ . Оказалось, что при этом по расчетам протяженность зоны вторичного восстановления вдоль оси  $x$

чрезвычайно мала, – меньше размеров одного атома. Понятно, что размер этой зоны больше, но в данном случае он определяется теми факторами, которые модель не учитывает: отклонение системы от термодинамического равновесия в зоне вторичного восстановления, процесс кристаллизации. Именно в подобных случаях, в рамках данной простой модели нет смысла подробно рассчитывать профили концентраций и величин  $V_{\text{AM}}, i_{2x}$  в очень узкой зоне вторичного восстановления, – вполне достаточно ограничиваться расчетами по упрощенной методике.

#### *Об учете концентрационной зависимости коэффициента активности металла В*

В заключение отметим, что в представленных расчетах не учитывалась концентрационная зависимость коэффициента активности раствора металла **B**, – отсутствуют выражения для  $c_{B(x/\delta)}$  и  $c_{B(x/\delta)}''$  с учетом такой зависимости. С другой стороны, большая концентрация металла **B** при больших отрицательных значениях  $E$ , когда  $\gamma_B$  заметно отклоняется от  $\gamma_\infty$ , возникает только у границы катода. При этом  $i_1 = 0$ , и его не надо рассчитывать. При приближении к узкой зоне вторичного восстановления концентрация металла **B** уже значительно падает и можно не учитывать отклонения  $\gamma_B$  от  $\gamma_\infty$ .

При больших отрицательных значениях  $E$  профиль концентрации  $c_B(x)$  вблизи поверхности катода имеет вид линейной зависимости от расстояния  $x$  (дробь в выражении (3) – это наклон зависимости  $c_B(x)$ ), а концентрация  $c_A$  очень низкая и скорость реакции  $V_{\text{AM}}$  здесь чрезвычайно мала. Поэтому построение профилей на этом участке расстояний не представляет интереса, – все профили от расстояния при больших отрицательных значениях  $E$  надо начинать строить гораздо ближе к зоне восстановления, используя  $\gamma_\infty$ .

Однако в некоторых расчетах учитывать концентрационную зависимость  $\gamma_B$  при больших концентрациях металла **B** все же нужно, – от точности определения  $c_{\text{BSCat}}$  (концентрация металла **B** при  $x = 0$ ) в области больших отрицательных значений  $E$  сильно зависит результат расчета толщины диффузионного слоя. Это следует из уравнения (24) в [1], и это понятно из общих соображений, изложенных нами в работе [2]. Имея в виду то, что сказано выше, учесть при этом концентрационную зависимость  $\gamma_B$  просто.

При расчетах, соответствующих разным точкам на  $E, i$ -кривой, двигаясь к более отрицательным значениям  $E$ , при расчете  $c_{\text{BSCat}}$  надо использовать значение  $\gamma_\infty$ , (30) в [1]. Начиная с определенного значения  $E$  ( $-3.02$  В для раствора Na–

NaCl [1]),  $c_{\text{BSCat}}$  надо рассчитывать, используя два уравнения, (26) и (30) в [1].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведен алгоритм расчетов в рамках модели стационарного процесса вторичного восстановления ионов тугоплавкого металла щелочным металлом, образующемся на гладком катоде в ходе электролиза солевого расплава.

Приведены результаты расчетов для нескольких гипотетических экспериментов.

Приведены упрощенные выражения для приблизительных расчетов профилей концентраций внутри диффузионного слоя при достаточно больших константах равновесия реакции вторичного восстановления.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храмов, А.П., Чернышев, А.А., Исаков, А.В., Зайков, Ю.П. Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 1. Вывод базовых уравнений для модели процесса. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 9. [Khramov, A.P., Chernyshev, A.A., Isakov, A.V., and Zaykov, Yu.P., Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 1. Derivation of basic equations for the process model, *Russ. J. Electrochem.* 2020, vol. 56, no. 9.
2. Храмов, А.П., Чернышев, А.А., Исаков, А.В., Суздальцев, А.В., Зайков, Ю.П. Вторичное восстановление тугоплавкого металла у гладкого катода при электролизе солевого расплава. 3. Численное воспроизведение натурального эксперимента при катодном восстановлении Nb в расплаве  $\text{KNaCl}_2\text{--NaF--K}_3\text{NbF}_7$ . *Электрохимия*. 2020. Т.56. [Khramov, A.P., Chernyshev, A.A., Isakov, A.V., Suzdal'tsev, A.V., and Zaykov, Yu.P., Secondary reduction of a refractory metal near a smooth cathode during electrolysis of molten salt. 3. Numerical reproduction of a natural experiment with cathode reduction of Nb in the melt  $\text{KNaCl}_2\text{--NaF--K}_3\text{NbF}_7$ , *Russ. J. Electrochem.* 2020, vol. 56.