

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)
УДК 669.437+669.01/.09+004.942
DOI: 10.18503/1995-2732-2025-23-1-158-169



БЛОЧНО-МОДУЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ГУБЧАТЫХ ОСАДКОВ СВИНЦА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Зароченцев В.М.¹, Рутковский А.Л.¹, Болотаева И.И.^{1,2}, Ковалёва М.А.²

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

²Владикавказский филиал Финансового университета при Правительстве РФ, Владикавказ, Россия

Аннотация. В настоящее время остро стоит проблема комплексной переработки минерального сырья на металлургических заводах. В значительной мере это относится к промпродуктам с большим содержанием окисленного свинца (пыли, возгоны, кеки), которые образуются в свинцовом, цинковом, сталеплавильном и других производствах. Применение щелочной гидрометаллургической технологии для переработки окисленных свинецсодержащих материалов позволяет снизить расходы на их переработку и повысить степень извлечения ценных компонентов. Целью работы является разработка математической и блочно-модульной модели биполярного электроосаждения губчатых осадков свинца из щелочных растворов в установке проточного типа с последующим имитационным исследованием процесса на модели. Разработана установка для исследований, включающая проточную электролизную ячейку с двумя сетчатыми катодами и двумя плоскими анодами, потенциостат, дозатор, высокоомный милливольтметр, магнитную мешалку с подогревом и стабилизацией температуры и двумя хлорсеребряными электродами сравнения. Процесс электроосаждения свинцовой губки на разработанной установке проводился в режимах стабилизации катодного потенциала относительно потенциала хлорсеребряного электрода с лицевой стороны (потенциостатический режим) или стабилизации тока в ячейке (гальваностатический режим). Задание режимов осуществлялось с помощью потенциостата. Контроль потенциала тыльного слоя губки осуществлялся с помощью высокоомного милливольтметра. Проведены эксперименты, которые показали значительную разность потенциалов между наружным и внутренним слоем катодной губки. На основании обработки экспериментальных данных разработана принципиальная электрическая схема и получена математическая модель процесса. Создана блочно-модульная схема в Simulink, позволяющая проводить имитационное моделирование процесса. Результаты имитационного моделирования показывают адекватность модели и применимость ее для использования в информационно-управляющих системах свинцового производства.

Ключевые слова: математическая модель, электролизер, щелочные растворы, свинцовая губка, электролиз свинца, Simulink, блочно-модульное моделирование

© Зароченцев В.М., Рутковский А.Л., Болотаева И.И., Ковалёва М.А., 2025

Для цитирования

Блочное-модульное моделирование биполярного электроосаждения губчатых осадков свинца из щелочных растворов / Зароченцев В.М., Рутковский А.Л., Болотаева И.И., Ковалёва М.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2025. Т. 23. №1. С. 158-169. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-1-158-169>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

THE BLOCK-MODULAR MODELING OF BIPOLAR ELECTRODEPOSITION OF SPONGY LEAD PRECIPITATION FROM ALKALINE SOLUTIONS

Zarochentsev V.M.¹, Rutkovsky A.L.¹, Bolotaeva I.I.^{1,2}, Kovaleva M.A.²

¹North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

²Financial University under the Government of the Russian Federation, Vladikavkaz, Russia

Abstract. Currently, the problem of complex processing of mineral raw materials at metallurgical plants is acute. To a large extent, this applies to industrial products with a high content of oxidized lead (dust, fumes, cakes), which are formed in lead, zinc, steelmaking and other industries. The use of alkaline hydrometallurgical technology for the processing of oxidized lead-containing materials reduces the cost of their processing and increases the degree of extraction of valuable components. The aim of the work is to develop a mathematical and block-modular model of bipolar electrodeposition of spongy lead precipitate from alkaline solutions in a flow-type facility followed by a simulation study of the process on the model. A research facility has been developed that includes a flow-through electrolysis cell with two mesh cathodes and two flat anodes, a potentiostat, a dispenser, a high-resistance millivoltmeter, a magnetic stirrer with heating and temperature stabilization and two silver chloride reference electrodes. The process of electrodeposition of a lead sponge on the developed facility was carried out in the following modes: stabilization of the cathode potential relative to the potential of the silver chloride electrode on the front side (potentiostatic mode) or stabilization of the current in the cell (galvanostatic mode). The modes were set using a potentiostat. The potential of the back layer of the sponge was monitored using a high-resistance millivoltmeter. Experiments have been carried out that have shown a significant potential difference between the outer and inner layers of the cathode sponge. Based on the processing of experimental data, an electrical circuit was developed and a mathematical model of the process was obtained. A block-modular scheme has been created in Simulink, which allows for simulation modeling of the process. The simulation results show the adequacy of the model and its applicability for its use in information management systems of lead production.

Keywords: mathematical model, electrolyzer, alkaline solutions, lead sponge, lead electrolysis, Simulink, block-modular modeling

For citation

Zarochentsev V.M., Rutkovsky A.L., Bolotaeva I.I., Kovaleva M.A. The Block-Modular Modeling of Bipolar Electrodeposition of Spongy Lead Precipitation from Alkaline Solutions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2025, vol. 23, no. 1, pp. 158-169. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2025-23-1-158-169>

Введение

В настоящее время остро стоит проблема комплексной переработки минерального сырья на металлургических заводах. В значительной мере это относится к промпродуктам с большим содержанием окисленного свинца (пыли, возгоны, кеки), которые образуются в свинцовом, цинковом, сталеплавильном и других производствах [1]. Обычно эти материалы направляются на переработку пирометаллургическими способами совместно с сульфидными свинцовыми концентратами [2]. Однако при такой переработке существенно снижаются технико-экономические показатели свинцового производства и теряются ценные компоненты, содержащиеся в этих промпродуктах. Применение щелочной гидromеталлургической технологии для переработки окисленных свинецсодержащих материалов позволяет снизить расходы на их переработку и повысить степень извлечения ценных компонентов.

Щелочные электролизеры успешно используются в промышленности [3, 4] для электрохимического

аккумулирования энергии, а также для электроосаждения свинца и его диоксида [5, 6]. Известны исследования особенностей осаждения свинца из щелочных электролитов [7–9], которые показывают актуальность этого направления переработки свинецсодержащих материалов.

Объектом исследования является процесс получения губчатых осадков свинца из щелочных растворов, полученных после выщелачивания окисленных свинецсодержащих материалов. Цель исследования – разработка математической модели осаждения свинца на проточном катоде с учетом обнаруженного эффекта разделения потенциалов между лицевым и тыльным слоем губки.

Получение свинца и цинка из растворов NaOH является перспективной технологией для переработки пылей и других окисленных материалов в силу хороших экологических показателей, дешевых реагентов, возможности очищать от тяжелых металлов бедные растворы и высокой чистоты получаемых осадков.

Существенно ограничивает возможность применения указанных способов [10] то обстоятельство,

что в условиях промышленного электролиза происходит разрастание губки в стороны, ограниченные боковыми стенками, дном ванны и уровнем электролита.

При наращивании губчатого осадка происходит перекрытие этим осадком всего поперечного сечения ванны. Поэтому оптимальным сечением электролита, через которое осуществляется доставка ионов свинца к внешней поверхности губки в условиях предельного тока диффузии, является поперечное сечение электролизной ванны. Именно это сечение определяет величину предельного тока диффузии для губчатого осадка при ограничении его разрастания в стороны. Соответственно, и рабочая плотность тока в условиях интенсивного электролиза будет определяться не площадью катода, а поперечным сечением ванны, которое

заполняется губкой. Это приводит к снижению рабочей плотности тока при реализации указанных способов в промышленных условиях. Введение диафрагмы позволяет разделить катодит и анолит и предотвратить попадание катодного осадка на анод. Подобные электролизеры известны в промышленности [11–13].

Разработка установки для электролиза и проведение экспериментов

Описанный способ электролиза был защищен авторским свидетельством на изобретение [14]. Схема экспериментальной установки для исследования процессов, протекающих при непрерывном проточном электролизе щелочных свинецсодержащих растворов, приведена на рис. 1.

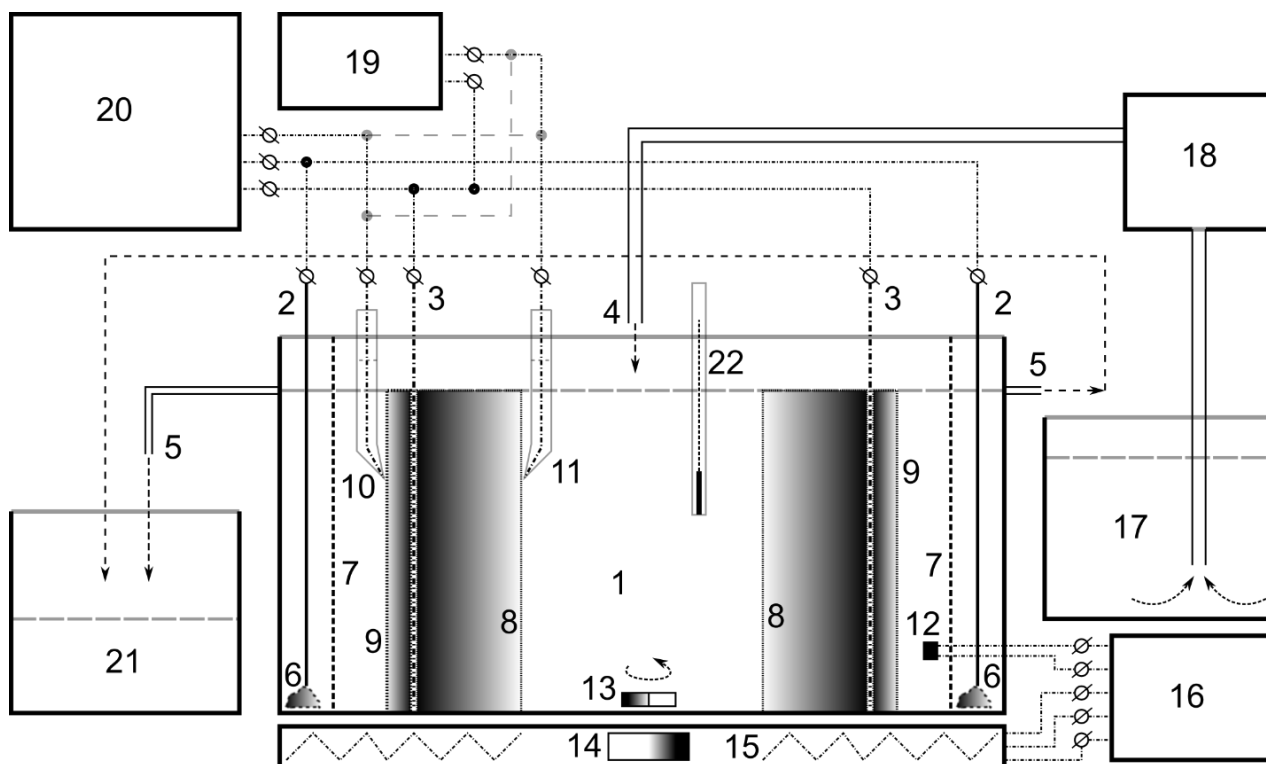


Рис. 1. Экспериментальная установка для электролиза с фильтрующим слоем катодной губки: 1 – ячейка с электролитом; 2 – аноды; 3 – сетчатые катоды; 4 – питающий раствор; 5 – отработанный электролит; 6 – осадок диоксида свинца; 7 – катодная корзина (сетка из диэлектрика); 8 – тыльный слой губки; 9 – лицевой слой губки; 10, 11 – хлорсеребряные электроды; 12 – датчик температуры; 13 – магнитная мешалка; 14 – электродвигатель с магнитом; 15 – нагревательный элемент; 16 – система регулирования температуры и скорости перемешивания; 17 – ёмкость с исходным раствором; 18 – дозатор; 19 – высокоомный милливольтметр; 20 – система стабилизации потенциала катода или силы тока в ячейке; 21 – ёмкость для сбора отработанного электролита; 22 – контрольный термометр

Fig. 1. Experimental facility for electrolysis with a filter layer of cathode sponge: 1 is cell with electrolyte; 2 is anodes; 3 is mesh cathodes; 4 is feeding solution; 5 is spent electrolyte; 6 is lead dioxide precipitate; 7 is cathode basket (dielectric mesh); 8 is back layer of the sponge; 9 is front layer of the sponge; 10, 11 are silver chloride electrodes; 12 is temperature sensor; 13 is magnetic stirrer; 14 is electric motor with magnet; 15 is heating element; 16 is temperature and stirring speed control system; 17 is container with the initial solution; 18 is dispenser; 19 is high-resistance millivoltmeter; 20 is system for stabilizing the cathode potential or current strength in the cell; 21 is container for collecting spent electrolyte; 22 is control thermometer

В прямоугольную ячейку для электролиза 1 устанавливаются сплошные металлические аноды 2 и сетчатые металлические катоды 3. Катодное и анодное пространство разделяется диэлектрической сеткой 7. Исходный раствор 4 поступает в ячейку через трубку из дозатора 18, который засасывает необходимое количество раствора из ёмкости 17. Раствор протекает через катодную губку на лицевой 8 и тыльной 9 сторонах сетчатого катода, после чего попадает в анодное пространство и сливается через отверстия 5 в ёмкость для отработанного электролита 21. Контроль потенциала катодной губки с тыльной и лицевой стороны осуществляется с помощью хлорсеребряных электродов 10. Контроль и поддержание температуры в ячейке осуществляется с помощью контрольного термометра 11 и системы управления 16, которая автоматически поддерживает заданную температуру с помощью нагревательного элемента 15 и датчика температуры 12. Интенсивность перемешивания изменяется с помощью электродвигателя с магнитом, дистанционно вращающего магнитную мешалку 13. Скорость вращения электродвигателя 14 задается в системе управления 16.

Процесс электроосаждения свинцовой губки на разработанной установке проводился в режимах стабилизации катодного потенциала относительно потенциала хлорсеребряного электрода с лицевой стороны (потенциостатический режим) или стабилизации тока в ячейке (гальваностатический режим). Задание режимов осуществлялось с помощью установки автоматической стабилизации 20 на основе потенциостата П-5848. Контроль потенциала тыльного слоя губки осуществлялся с помощью высокоомного милливольтметра 19 на основе рН-метра.

Катоды 3 представляют собой проволочную стальную сетку с ячейкой 2×2 мм и толщиной проволоки 0,5 мм, перекрывающую сечение электролизной ячейки. Анодами 2 являлись стальные пластины, занимающие около 90% поперечного сечения ячейки.

Во время проведения экспериментов на катоде происходило осаждение губчатого осадка свинца как со стороны анода 9 (лицевой слой), так и в межкатодном пространстве 10 (тыльный слой). А на аноде происходило выделение кислорода и диоксида свинца 6. При сильном обеднении проходящего электролита по свинцу до 1 г/л и менее на лицевом слое губки преимущественно выделялся водород или губчатый металлический цинк, если окисленные соединения цинка присутствовали в растворе в большом количестве. Плотность тока в процессе электролиза изменялась и составляла от 200 до 600 А/м² в поперечном сечении ванны между катодом и анодом.

В таблице приведены следующие показатели процесса электроосаждения свинцовой губки: φ_F –

потенциал на лицевой поверхности катода относительно электрода сравнения, В; v_S – скорость подачи электролита на единицу поверхности катода в час, л/м²·ч; Pb_{out} – концентрация свинца в отработанном электролите, г/л; η_F – выход по току свинца на лицевой стороне катода; η_U – выход по току свинца на тыльной стороне катода; G_U/G_F – отношение масс свинца осажденных на лицевой и тыльной сторонах катода.

Таблица. Показатели процесса электроосаждения свинца в фильтрующем слое катодной губки

Table. Indicators of lead electrodeposition process in the filter layer of the cathode sponge

φ_F , В	v_S , л/м ² ·ч	Pb_{out} , г/л	η_F , %	η_U , %	G_U/G_F
1,0	41,6	0,77	4,8	89,6	18,67
1,2	39,9	0,46	2,4	96,9	40,38
1,4	36,6	0,27	5,0	85,3	17,06

Проведенные исследования, подробно описанные в работе [15], показали, что осаждение металлической губки происходит по внешним и внутренним сторонам катодного осадка, при этом наблюдалась значительная разность потенциалов между внутренним и внешним слоями губки.

На рис. 2 показано, как изменяется разность потенциалов между обеими сторонами катода во времени в потенциостатическом режиме. Определяющим фактором этого процесса является рост концентрации свинца с тыльной и уменьшение ее с лицевой стороны катода.

В начале электролиза эти потенциалы равны между собой, и затем происходит перекрытие сечения сетчатого катода осаждающейся металлической губкой, после чего тыльная 8 и лицевая 9 сторона катода приобретали разность потенциалов и начинали работать в разных режимах электроосаждения. Тыльный (внутренний) слой катодной губки 8 нарастал более равномерно, формируя цельный пористый осадок, нарастающий внутрь пространства между катодами с обеих электродов 3. Лицевой слой губки 9 нарастал не так однородно, как тыльный, и на его поверхности наблюдалось выделение пузырьков водорода и отрыв небольших частиц и фрагментов губчатого осадка, осаждающихся на дно электролизера.

Соотношение массы осажденных осадков с лицевой и тыльной стороны катода (см. таблицу) показывает, что на тыльной стороне выделяется практически только свинец, с высоким выходом по току, приближающимся к 100% для той доли электрического тока, которая поступает к тыльному слою губки. А на лицевой стороне катода выход по току свинца невысокий, так как на этой стороне происходит выделение водорода вследствие низкого значения катодного потенциала относительно тыльной стороны катода.

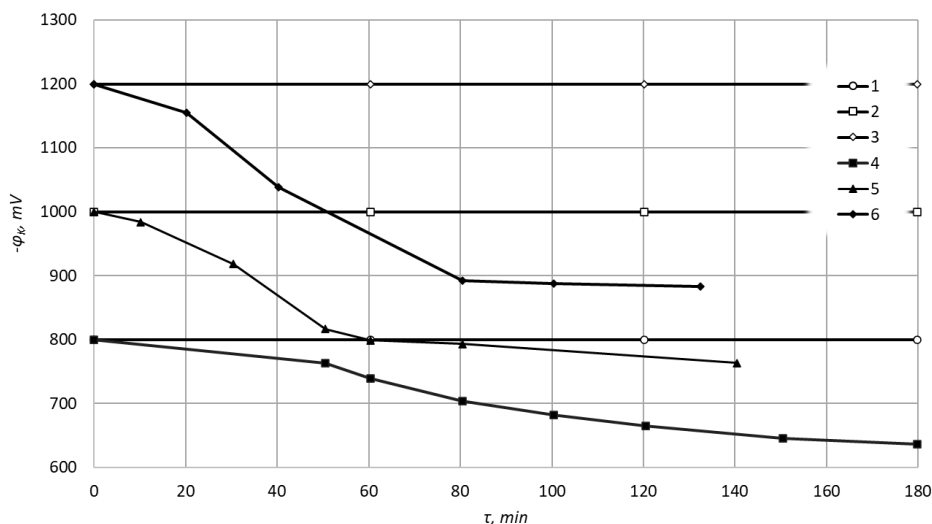


Рис. 2. Потенциал на тыльной стороне (линии 4, 5, 6) катода при стабилизации потенциала на лицевой стороне (линии 1, 2, 3): линии 1, 4 – $\varphi_{KF} = 800$ мВ, $\nu = 2,35$ мл/мин; линии 2, 5 – $\varphi_{KF} = 1000$ мВ, $\nu = 2,5$ мл/мин; линии 3, 6 – $\varphi_{KF} = 1200$ мВ, $\nu = 2,2$ мл/мин

Fig. 2. Potential on the back side (lines 4, 5, 6) of the cathode while the potential on the front side (lines 1, 2, 3) is stabilized: lines 1, 4 are $\varphi_{KF} = 800$ mV, $\nu = 2.35$ ml/min; lines 2, 5 are $\varphi_{KF} = 1000$ mV, $\nu = 2.5$ ml/min; lines 3, 6 are $\varphi_{KF} = 1200$ mV, $\nu = 2.2$ ml/min

Математическое описание механизма процесса

На основании проведенного исследования была разработана принципиальная схема механизма процесса проточного биполярного электролиза щелочных растворов с получением свинцовой губки, протекающего в разработанной установке, которая показана на рис. 3. Этот механизм включает в себя закономерности электрохимических взаимодействий [16,17], распределения электроэнергии, массопереноса в потоке жидкости [18].

Электрический ток I_E в электролизной ванне формируется за счет подаваемого от внешнего источника напряжения между анодом и катодом U_E . На аноде электрический ток проходит через сопротивление пассивирующего слоя, состоящего в основном из

диоксида свинца R_{AP} , и затем преодолевает перенапряжение электрохимических реакций U_{AL} : в результате суммирования всех анодных перенапряжений формируется анодный потенциал в растворе у поверхности электрода:

$$\varphi_{AL} = \varphi_A + U_{AL} + R_{AP}I_E, \quad (1)$$

где φ_{AL} – потенциал вблизи поверхности анода относительно нормального водородного электрода, В; φ_A – подведенный к аноду потенциал, В; U_{AL} – перенапряжение электрохимических реакций на аноде, В; R_{AP} – сопротивление пассивирующего слоя на аноде, Ом; I_E – ток, протекающий через анод, А.

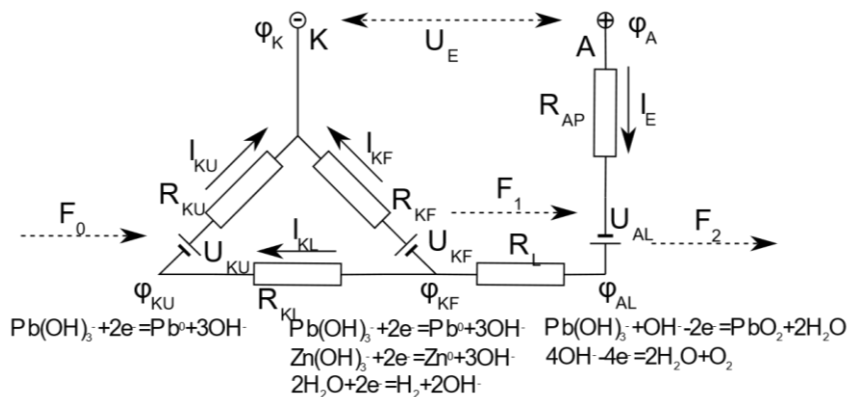
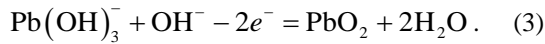
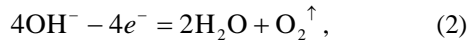


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема механизма процесса проточного биполярного электролиза щелочных растворов с получением свинцовой губки

Fig. 3. Schematic diagram of the mechanism of flow bipolar electrolysis of alkaline solutions with the production of lead sponge

При этом на аноде протекают реакции выделения кислорода и диоксида свинца:



Электродные потенциалы реакций (2) и (3) равны между собой. Они описываются следующими уравнениями [19, 17]:

$$\varphi_{AL} = \varphi_{\text{O}_2} + r_{\text{O}_2}^A \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{O}_2}^A}{j_{D_{\text{O}_2}}^A} \right); \quad (4)$$

$$\varphi_{AL} = \varphi_{\text{PbO}_2} + k_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^A \cdot \ln \left(a_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^A \right) + r_{\text{PbO}_2}^A \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{PbO}_2}^A}{j_{D_{\text{PbO}_2}}^A} \right), \quad (5)$$

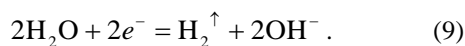
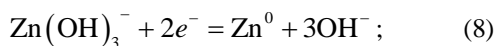
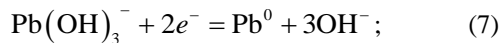
где φ_{O_2} и φ_{PbO_2} – потенциалы выделения кислорода и диоксида свинца на поверхности анода, мВ; $k_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^A$ – коэффициент концентрационной поляризации; $a_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^A$ – активность ионов свинца в растворе; $r_{\text{O}_2}^A$ и $r_{\text{PbO}_2}^A$ – коэффициенты диффузионной поляризации, А/м²; $j_{\text{O}_2}^A$ и $j_{\text{PbO}_2}^A$ – плотности анодного тока; $j_{D_{\text{O}_2}}^A$ и $j_{D_{\text{PbO}_2}}^A$ – кажущаяся предельная плотность тока диффузии соответствующих ионов, А/м².

В уравнениях (4) и (5) первые слагаемые зависят от ионообменных реакций на поверхности анода, третьи слагаемые являются концентрационной поляризацией ионов, четвертое слагаемое представляет собой диффузионную поляризацию анодных реакций.

Протекание тока через электролит создает пере-напряжение электролита между катодом и анодом:

$$U_L = I_E R_L. \quad (6)$$

На лицевой стороне сетчатого катода, обращенной к аноду, происходит выделение свинца, водорода, а также цинка при наличии его ионов в растворе:



Реакция (8) протекает при наличии в растворе ионов цинка. В проведенных исследованиях отмечено осаждение цинковой губки совместно со свинцовой с

лицевой стороны катода, если в растворе содержалась растворенная окись цинка.

На лицевой стороне катода при этом образуется губчатый осадок, а электрохимические реакции протекают в поверхностном слое губки со стороны анода. Потенциал катода с лицевой стороны описывается следующими уравнениями:

$$\varphi_{KF} = \varphi_{\text{Pb}} + k_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^F \cdot \ln \left(a_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^F \right) + r_{\text{Pb}}^F \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{Pb}}^F}{j_{D_{\text{Pb}}}^F} \right); \quad (10)$$

$$\varphi_{KF} = \varphi_{\text{Zn}} + k_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-}^F \cdot \ln \left(a_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-}^F \right) + r_{\text{Zn}}^F \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{Zn}}^F}{j_{D_{\text{Zn}}}^F} \right), \quad (11)$$

где φ_{Pb} и φ_{Zn} – потенциалы выделения металлического свинца и цинка на поверхности катодной губки, мВ; $k_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^F$ и $k_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-}^F$ – коэффициенты концентрационной поляризации; $a_{\text{Pb}(\text{OH})_3^-}^F$ и $a_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-}^F$ – активности соответствующих ионов; r_{Pb}^F и r_{Zn}^F – коэффициенты диффузионной поляризации; j_{Pb}^F и j_{Zn}^F – плотность катодного тока соответствующих ионов, А/м²; $j_{D_{\text{Pb}}}^F$ и $j_{D_{\text{Zn}}}^F$ – кажущаяся предельная плотность катодного тока диффузии соответствующих ионов, А/м².

Выделение водорода на катоде происходит только на лицевой стороне по реакции (9) и может быть описано уравнением без учета концентрационной поляризации:

$$\varphi_{KF} = \varphi_{\text{H}_2} + r_{\text{H}_2}^F \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{H}_2}^F}{j_{D_{\text{H}_2}}^F} \right), \quad (12)$$

где φ_{H_2} – электродный потенциалы выделения водорода на поверхности катодной губки; $r_{\text{H}_2}^F$ – коэффициент диффузионной поляризации; $j_{\text{H}_2}^F$ – плотность катодного тока выделения водорода, А/м²; $j_{D_{\text{H}_2}}^F$ – кажущаяся предельная плотность тока диффузии, А/м².

Электролит движется сквозь губку и сетчатый катод в направлении анода, при этом входящий поток F_0 обогащён соединениями свинца, которые осаждаются в поверхностном слое губки с тыльной стороны катода. Выходящий поток с лицевой стороны катода обеднен соединениями свинца, следовательно, потенциал лицевой стороны катода ниже, чем потенциал тыльной стороны:

$$\varphi_{KU} = \varphi_{KF} + R_{KL} I_{KL}. \quad (13)$$

Сопротивление R_{KL} зависит от расстояния между внешним и внутренним слоем нарастающей губки, сечения электролизера, а также является функцией состава и температуры раствора по уравнению, описанному в литературе [20]:

$$\chi = 0,852t + 0,3612[\text{NaOH}] - 0,1036[\text{Pb}] + 0,0055t[\text{NaOH}] - 0,00171[\text{NaOH}]^2 - 2,37; \quad (14)$$

$$R_{KL} = \frac{\Delta_{KL}}{\chi \cdot S_K}, \quad (15)$$

где $[\text{NaOH}]$ – концентрация гидроксида натрия в растворе, г/л; $[\text{Pb}]$ – концентрация свинца в растворе, г/л; t – температура раствора, °С; χ – электропроводимость раствора, Ом/м; Δ_{KL} – расстояние между лицевым и тыльным внешними слоями губки, М; S_K – площадь поперечного сечения губки, м².

На тыльной стороне катода при высокой концентрации свинца в растворе и высоком потенциале осаждения выделяется только чистая свинцовая губка, без выделения примесей (Zn) и водорода. Потенциал тыльной стороны свинцовой губки выражается уравнением

$$\varphi_{KU} = \varphi_{\text{Pb}} + k_{\text{Pb}(\text{OH})_3}^U \cdot \ln \left(a_{\text{Pb}(\text{OH})_3}^U \right) + r_{\text{Pb}}^U \cdot \ln \left(1 - \frac{j_{\text{Pb}}^U}{j_{D_{\text{Pb}}}^U} \right), \quad (16)$$

где $k_{\text{Pb}(\text{OH})_3}^U$ – коэффициент концентрационной поляризации; $a_{\text{Pb}(\text{OH})_3}^U$ – активность гидратированных ионов свинца; r_{Pb}^U – коэффициент диффузионной поляризации; j_{Pb}^U – плотность катодного тока, А/м²; $j_{D_{\text{Pb}}}^U$ – кажущаяся предельная плотность катодного тока диффузии, А/м².

В уравнениях электродных потенциалов, приведенных выше, коэффициенты концентрационного и диффузионного потенциала, согласно уравнению Нернста [16], выражаются уравнениями

$$k_x^y = \alpha_x^y \frac{RT}{Z_x F}; \quad (17)$$

$$r_x^y = \beta_x^y \frac{RT}{Z_x F}, \quad (18)$$

где x – соответствующий ион; y – соответствующий электрод или поверхность; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; Z_x – число заряда иона x ; F – число Фарадея; α_x^y и β_x^y – поправочные коэффициенты.

Электродные потенциалы выделения ионов выражаются уравнением

$$\varphi_x = \varphi_x^0 + \Delta\varphi_x, \quad (19)$$

где φ_x^0 – стандартные электродные потенциалы соответствующих ионов x ; $\Delta\varphi_x$ – поправка электродного потенциала на неучтенные процессы, протекающие на поверхности электрода.

Подведенный к катоду потенциал связан с потенциалами на тыльной и лицевой сторонах катода соотношениями

$$\varphi_{KF} = \varphi_K + U_{KF} + R_{KF} I_{KF}; \quad (20)$$

$$\varphi_{KU} = \varphi_K + U_{KU} + R_{KU} I_{KU}. \quad (21)$$

Осаждение губки на обеих сторонах катода подчиняется закону Фарадея:

$$\frac{dm_{\text{Pb}}^F}{d\tau} = q_{\text{Pb}} j_{\text{Pb}}^F S_K; \quad (22)$$

$$\frac{dm_{\text{Pb}}^U}{d\tau} = q_{\text{Pb}} j_{\text{Pb}}^U S_K, \quad (23)$$

где S_K – поперечное сечение катодной губки (электролизной ванны), м²; q_{Pb} – электрохимический эквивалент выделения свинца, кг/(А·с).

Блочно-модульное моделирование биполярного электролиза

Для исследования металлургических процессов в настоящее время широко используются информационные технологии, позволяющие создавать системы имитационного моделирования, применять нейронные сети и алгоритмы искусственного интеллекта.

Среди программных средств, обладающих широким функционалом для решения этих задач, наиболее удобным является пакет Matlab с приложением Simulink [21, 22]. В периодической литературе описано большое количество применений этого пакета для моделирования и исследования металлургических процессов [23–25]. Поэтому для исследования процесса биполярного электролиза был выбран Simulink, с помощью которого была разработана блочно-модульная имитационная модель, приведенная на **рис. 4**.

Модель решает систему уравнений (10)–(20) с помощью итерационного определения силы тока I_{KU} в блоке *Algebraic Constraint*, уравнивая правую и левую части уравнения (13). Настраиваемыми параметрами модели являются коэффициенты активности ионов, кажущиеся предельные токи диффузии на поверхностных слоях катодов и плотность осаждающейся металлической губки.

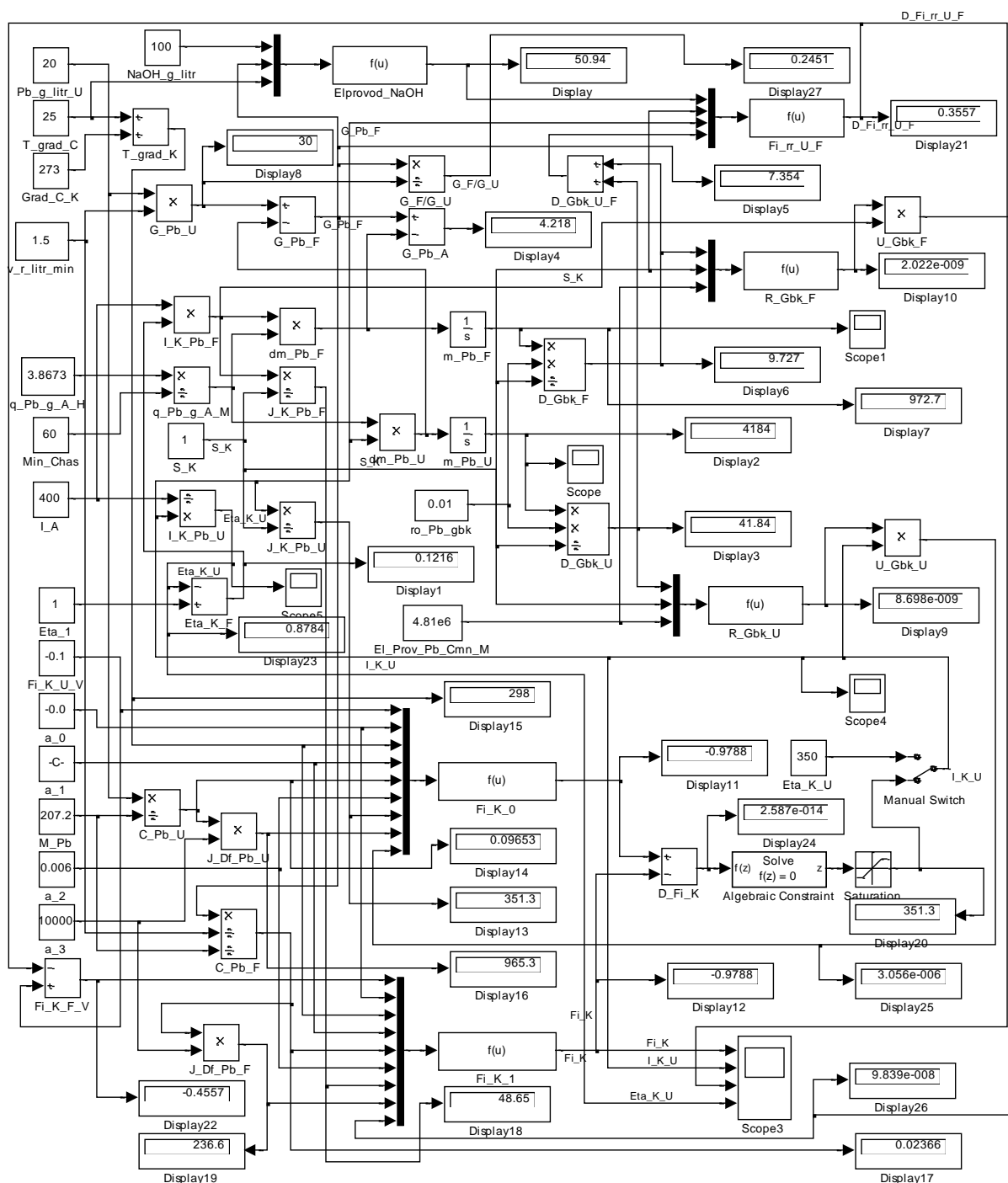


Рис. 4. Блочно-модульная схема биполярного электролитического осаждения свинцовой губки из щелочных водных растворов

Fig. 4. Block-modular scheme of bipolar electrolytic deposition of lead sponge from alkaline aqueous solutions

В левой части схемы на рис. 4 находятся блоки входных параметров модели: $NaOH_g_litr$ – концентрация NaOH, задается в диапазоне 50–150 г/л; $Pb_g_litr_U$ – концентрация Pb во входящем растворе, задается в диапазоне 10–40 г/л; T_grad_C – температура процесса, задается в диапазоне 15–45°C; $v_r_litr_min$ – скорость подачи раствора, задается в диапазоне 0,5–2 л/мин; I_A – плотность тока на попе-

речное сечение ванны, задается в диапазоне 200–600 А/м². В остальных блоках задаются константы и формулы пересчета параметров к виду, удобному для применения в модели.

В блоке $Elprovod_NaOH$ рассчитывается электропроводность раствора электролита в пространстве между лицевым и тыльным слоем катодной губки по уравнению (14). Потенциал катода с тыльной сторо-

ны φ_{KU} рассчитывается в блоке Fi_K_0 по уравнению (16). Потенциал катода с лицевой стороны рассчитывается в блоке Fi_K_1 по уравнению (10), к которому также добавляется перепад электрического потенциала в слое губки, рассчитываемый по выражению $R_{KL}I_{KL}$ в блоке $Fi_rr_U_F$.

Количество осажденного осадка на лицевой и тыльной стороне катода рассчитывался без учета выделения водорода и цинка интегрированием уравнений (19) и (20) в блоках m_Pb_F и m_Pb_U соответственно. Выход по току на тыльной и лицевой стороне катода рассчитывался по формулам

$$\eta_{Pb_{KU}} = \frac{100 \cdot m_{Pb_{KU}}}{m_{Pb_{KU}} + m_{Pb_{KF}}}, \quad (24)$$

$$\eta_{Pb_{KF}} = 100 - \eta_{Pb_{KU}}. \quad (25)$$

Разработанная модель позволяет рассчитывать показатели осаждения губки на катоде в течение заданного времени процесса и отображать результаты

на графиках и в виде массивов данных в памяти компьютера с помощью блоков *Score*.

Решение разработанной модели приведено на рис. 5. На графиках приведены показатели процесса нарастания губки с лицевой и тыльной стороны в гальваностатическом режиме с постоянной средней плотностью тока 400 A/m^2 при трех разных скоростях подачи раствора: 1,3, 1,4, 1,5 л/мин.

На кривых рис. 5, а показано значение потенциала катода в зависимости от времени проведения электролиза. При этом наблюдается понижение потенциала в результате обеднения проходящего через губку раствора. А повышение скорости потока электролита, наоборот, приводит к повышению потенциала в результате обогащения свинцом протекающего электролита.

На рис. 5, б приведены графики зависимости плотности тока на тыльной стороне катода от времени электролиза. Видно, что плотность тока повышается в зависимости от времени электролиза, в связи с повышением потенциала на тыльном слое губки и снижением на лицевом.

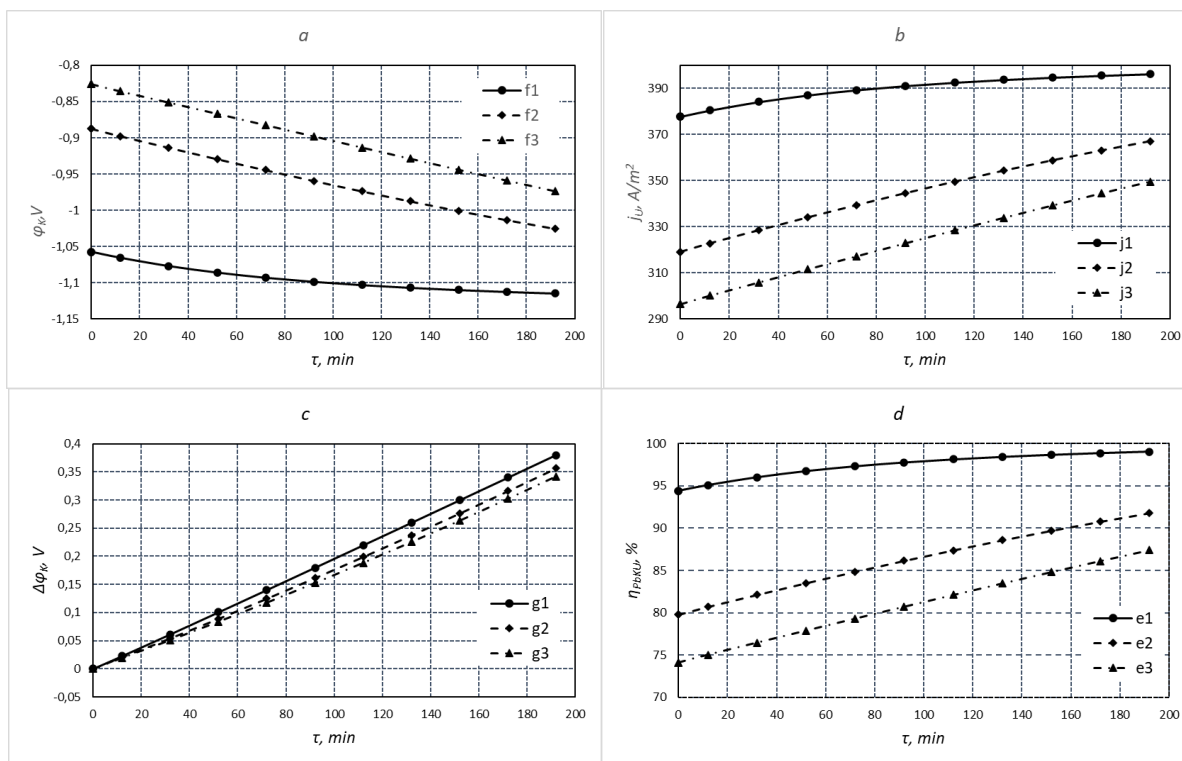


Рис. 5. Показатели биполярного электролиза при постоянной силе тока $I = 400 \text{ A}$, площади катода 1 m^2 и разной скорости подачи раствора: а – потенциал катода, В; б – плотность тока на тыльной стороне катода $j_U, \text{ A/m}^2$; в – разница лицевого и тыльного потенциала катода, В; г – выход по току свинца на тыльной стороне катода $\eta_{Pb_{KU}}, \%$; линии $f1, j1, g1, e1$ – 1,3 л/мин; линии $f2, j2, g2, e2$ – 1,4 л/мин; линии $f3, j3, g3, e3$ – 1,5 л/мин

Fig. 5. Indicators of bipolar electrolysis at constant current $I = 400 \text{ A}$, cathode area 1 m^2 and different solution flow rates: а is cathode potential, V; б is current density on the back side of the cathode $j_U, \text{ A/m}^2$; в is the difference between the front and back potential of the cathode, V; г is current output of lead on the back side of the cathode $\eta_{Pb_{KU}}, \%$; lines $f1, j1, g1, e1$ are 1.3 l/min; lines $f2, j2, g2, e2$ are 1.4 l/min; lines $f3, j3, g3, e3$ are 1.5 l/min

Повышение плотности тока на тыльной стороне катода при снижении скорости протока электролита происходит в результате более сильного разделения потенциала между тыльной и лицевой стороной катода, как это показано на **рис. 5, в**. Аналогично повышение выхода по току на тыльной стороне катода, приведенное на **рис. 5, г**, обусловлено теми же факторами.

Выводы

1. Проведено исследование биполярного электроосаждения губчатых осадков свинца из щелочных растворов на установке проточного типа и проведены эксперименты.

2. Разработана принципиальная электрическая схема и получена математическая модель процесса.

3. Создана блочно-модульная схема в Simulink, позволяющая проводить имитационное моделирование процесса.

4. Результаты имитационного моделирования показывают адекватность модели и применимость ее для использования в информационно-управляющих системах свинцового производства.

Список источников

1. Извлечение свинца и его соединений из лома аккумуляторных батарей методом десульфатации каустической содой / А.В. Лешова, Б.А. Спиридонов, В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, В.П. Горшунова // Вестник ВГТУ. 2012. Т. 8, № 7-2. С. 29-31.
2. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1985. 263 с.
3. Щелочной электролиз воды для систем электрохимического аккумулирования энергии / В.Н. Кулешов, Н.В. Кулешов, С.В. Курочкин, А.А. Гаврилюк, С.В. Тютрина // Современные наукоемкие технологии. 2022. № 5 (часть 1). С. 94-99.
4. Водно-щелочные электролизеры / Ш.Б. Шамухаммедов, Б.А. Сапаров, Г.Б. Абаева, М.А. Аннагулыев // Вестник науки и образования. 2022. № 11(131). С. 14-16.
5. Электроэкстракция свинца из свинцово-трилонатного раствора / О.С. Анисимова, В.А. Сергеев, С.В. Мамяченков, С.В. Карелов, Ю.Ф. Сергеева // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 1. С. 17 – 21.
6. Ахмадова Г.Ф., Гасанова Ф.Г., Алиев З.М. Регенерация свинца из отработанных аккумуляторов с использованием гидроксидно-гидротартратного электролита // Вестник ДГТУ. Технические науки. 2005. № 11. С. 143-146.
7. Антонов А.В., Михайленко В.Г. Исследование стабильности щелочного комплексного электролита для электроосаждения диоксида свинца // Международный научно-исследовательский журнал. 2013. № 12(19).
8. Исследование электрохимических свойств щелочного электролита / М.Б. Лещинский, Г.И. Лещинская, В.Р. Загацкий, Т.Р. Никулин // Известия КГТУ. 2017. № 47. С. 159-166.
9. Михайленко В.Г., Антонов А.В. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. 22, № 2. С. 29-35.
10. Пат. SU 1475985 АС СССР. Способ выделения свинца / Е. В. Маргулис, Н. В. Ходов, В. М. Зароченцев, П. Е. Маргулис, Э. А. Арчинова, Р. Н. Ярёмченко; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский горно-металлургический институт. №4302606/31-02; заявл. 09.09.1987. Опубл. 30.04.1989. Бюл. № 16.
11. Синтез и исследование электродно-диафрагменных блоков для щелочного электролиза воды / В.Н. Кулешов, Н.В. Кулешов, С.В. Курочкин, О.Ю. Григорьева // Электрохимия. 2022. Т. 58, № 6. С. 253-260.
12. Варенцов В.К. Применение электрохимических процессов и реакторов с трехмерными электродами для решения экологических проблем гальванотехники // Журнал экологической химии. 1993. № 4. С. 335-341.
13. Кулешов В.Н., Кулешов Н.В., Курочкин С.В. Высокоэффективные электроды для щелочного электролиза воды // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 8. С. 1112-1117.
14. Пат. SU 1592399 АС СССР. Способ извлечения свинца / В.М. Зароченцев, Е.В. Маргулис; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский горно-металлургический институт. №4373904/31-02; заявл. 01.02.1988. Опубл. 15.09.1990. Бюл. № 34.
15. Биполярное электроосаждение губчатых осадков свинца из щелочных растворов на проточном сетчатом катоде / В.М. Зароченцев, А.Л. Рутковский, И.И. Болотаева, М.А. Ковалева // Цветные металлы. 2021. № 12. С. 30-35.
16. Феттер К. Электрохимическая кинетика: пер. с нем. / под ред. член-корр. АН СССР Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. 856 с.
17. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
18. Ньюмен Д. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
19. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. 2-е изд. М.: Металлургия, 1977. 338 с.
20. Зароченцев В.М. Электропроводность щелочных свинцовых электролитов как функция состава и температуры // Известия вузов: Цветная металлургия. 1991. № 1. С. 123-124.
21. Дьяконов В.П., Круглов В.В. MATLAB 6.5 SP1/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Инструменты искусственного интеллекта и биоинформатики. М.: Солон-пресс, 2006. 456 с.
22. Coetzee J.W., Deist H.E. A dynamic CIP simulation using Matlab Simulink // Computational analysis in hydrometallurgy: 35th annual hydrometallurgy meeting, Calgary, Alberta, Canada., August 21-24, 2005.
23. Corina M.D., Popa G.N., Iagar A. Mathematical Modeling and Simulation in Matlab/Simulink of Processes from Iron Ore Sintering Plants // Wseas transactions on systems. 2009, vol. 8, no. 1, pp. 34-43.

24. Simulation of a Hydrometallurgical Leaching Reactor modeled as a DAE system / M. Duenas Diez, G. Ausland, M. Fjeld, B. Lie // Modeling, Identification and Control (MIC). 2002, vol. 23, no. 4, pp. 2-28.
25. Development of a Dynamic Population Balance Plant Simulator for Mineral Processing Circuits / F. Khoshnam, M.R. Khalesi, A. K. Darban, M. J. Zarei // Int. J. Min. & Geo-Eng. 2015, vol. 49, no. 1, pp. 143-153.

References

- Leshova A.V., Spiridonov B.A., Nebolsin V.A., Vorobyov A.Yu., Gorshunova V.P. Extraction of lead and its compounds from scrap batteries using caustic soda desulfation. *Vestnik VGTU* [VSTU Bulletin], 2012;8(7-2):29-31. (In Russ.)
- Zaitsev V.Ya., Margulis E.V. *Metallurgiya svintsa i tsinka* [Metallurgy of lead and zinc]. Moscow: Metallurgy, 1985, 263 p. (In Russ.)
- Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Kurochkin S.V., Gavrilyuk A.A., Tyutrina S.V.. Alkaline electrolysis of water for electrochemical energy storage systems. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern high-tech technologies], 2022;(5(1)):94-99. (In Russ.)
- Shamammedov Sh.B., Saparov B.A., Abaeva G.B., Annagulyev M.A. Water-alkaline electrolyzers. *Vestnik nauki i obrazovaniya* [Bulletin of science and education], 2022;(11(131)):14-16. (In Russ.)
- Anisimova O.S., Sergeev V.A., Mamyachenkov S.B., Karelov S.B., Sergeeva Yu.F. Electroextraction of lead from lead-trilonate solution. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [News of Universities. Non-ferrous metallurgy], 2013;(1):17 – 21. (In Russ.)
- Akhmadova G.F., Gasanova F.G., Aliev Z.M. Regeneration of lead from used batteries using hydroxide-hydrotartrate electrolyte. *Vestnik DGTU. Tekhnicheskie nauki* [Bulletin of DSTU. Technical Sciences], 2005;(11):143-146. (In Russ.)
- Antonov A.V., Mikhailenko V.G. Study of the stability of an alkaline complex electrolyte for the electrodeposition of lead dioxide. *Mezhdunarodniy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International scientific research journal], 2013;(12(19)). (In Russ.)
- Leshchinsky M.B., Leshchinskaya G.I., Zagatsky V.R., Nikulin T.R. Study of the electrochemical properties of alkaline electrolyte. *Izvestiya KGTU* [News of KSTU], 2017;(47):159-166. (In Russ.)
- Mikhailenko V.G., Antonov A.V. Study of the process of electrodeposition of lead dioxide from alkaline electrolytes. *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti* [Electroplating and surface treatment], 2014;22(2):29-35. (In Russ.)
- Margulis E.V., Khodov N.V., Zarochentsev V.M., Margulis P.E., Archinova E.A., Yaremenko R.N. *Sposob vydeleniya svintsa* [Method of lead isolation]. Patent USSR, no. SU 1475985, 1989.
- Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Kurochkin S.V., Grigorieva O.Yu. Synthesis and study of electrode-diaphragm blocks for alkaline electrolysis of water. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2022;58(6):253-260. (In Russ.)
- Varentsov V.K. Application of electrochemical processes and reactors with three-dimensional electrodes to solve environmental problems of electroplating. *Zhurnal ekologicheskoy khimii* [Journal of Environmental Chemistry], 1993;(4):335-341. (In Russ.)
- Kuleshov V.N., Kuleshov N.V., Kurochkin S.V. Highly efficient electrodes for alkaline electrolysis of water. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2020;93(8):1112-1117. (In Russ.)
- Zarochentsev V.M., Margulis E.V. *Sposob izvlecheniya svintsa* [Lead extraction method]. Patent USSR, no. 1592399, 1990. (In Russ.)
- Zarochentsev V.M., Rutkovsky A.L., Bolotaeva I.I., Kovaleva M.A. Bipolar electrodeposition of spongy lead precipitations from alkaline solutions on a flow mesh cathode. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2021;(12):30-35. (In Russ.)
- Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow: Chemistry, 1967, 856 p. (In Russ.)
- Bagotsky V.S. *Osnovy elektrokhemii* [Fundamentals of electrochemistry]. Moscow: Chemistry, 1988, 400 p. (In Russ.)
- Newman D. *Elektrokhimicheskie sistemy* [Electrochemical systems]. Moscow: World, 1977, 464 p. (In Russ.)
- Baymakov Yu.V., Zhurin A.I. *Elektroliz v gidrometallurgii* [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgy, 1977, 338 p. (In Russ.)
- Zarochentsev V.M. Electrical conductivity of alkaline lead electrolytes as a function of composition and temperature. *Izvestiya vuzov: Tsvetnaya metallurgiya* [News of universities: Non-ferrous metallurgy], 1991;(1):123-124. (In Russ.)
- Dyakonov V.P., Kruglov V.V. *MATLAB 6.5 SP1/7/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Instrumenty iskusstvennogo intellekta i bioinformatiki* [MATLAB 6.5 SP1/7/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Artificial intelligence and bioinformatics tools]. Moscow: Solon-press, 2006, 456 p. (In Russ.)
- Coetzee J.W., Deist H.E. A dynamic CIP simulation using Matlab Simulink. Computational analysis in hydrometallurgy : 35th annual hydrometallurgy meeting, Calgary, Alberta, Canada., August 21-24, 2005.
- Corina M.D., Popa G.N., Iagar A. Mathematical Modeling and Simulation in Matlab/Simulink of Processes from Iron Ore Sintering Plants. *Wseas transactions on systems*. 2009;8(1):34-43.
- Duenas Diez M., Ausland G., Fjeld M., Lie B. Simulation of a Hydrometallurgical Leaching Reactor modeled as a DAE system. *Modeling, Identification and Control (MIC)*. 2002;23(4):2-28.
- Khoshnam F., Khalesi M.R., Darban A.K., Zarei M.J. Development of a Dynamic Population Balance Plant Simulator for Mineral Processing Circuits. *Int. J. Min. & Geo-Eng*. 2015;49(1):143-153.

Поступила 15.07.2024; принята к публикации 05.10.2024; опубликована 28.03.2025
Submitted 15/07/2024; revised 05/10/2024; published 28/03/2025

Зароченцев Владимир Михайлович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры информационных технологий и систем, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия.
Email: vlazarm@gmail.com. ORCID 0009-0006-8380-6158

Рутковский Александр Леонидович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металлургии цветных металлов и автоматизации металлургических процессов, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия.
Email: rutkowski@mail.ru

Болотаева Индира Ислановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры информационных технологий и систем, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия;
доцент кафедры информатики и математики, Владикавказский филиал Финансового университета при Правительстве РФ, Владикавказ, Россия.
Email: iibolotaeva@mail.ru

Ковалева Мария Александровна – кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой корпоративных инфокоммуникационных систем, Владикавказский филиал Финансового университета при Правительстве РФ, Владикавказ, Россия.
Email: mary_kovaleva@list.ru

Vladimir M. Zarochentsev – PhD (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Information Technologies and Systems, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia.
Email: vlazarm@gmail.com. ORCID 0009-0006-8380-6158

Alexander L. Rutkovsky – DrSc (Eng.), Professor, Professor of the Department of Metallurgy of Non-ferrous Metals and Automation of Metallurgical Processes, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia.
Email: rutkowski@mail.ru

Indira I. Bolotaeva – PhD (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Information Technologies and Systems, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia; Associate Professor, of the Department of Corporate Information and Communication Systems, Financial University under the Government of the Russian Federation, Vladikavkaz, Russia.
Email: iibolotaeva@mail.ru

Maria A. Kovaleva – PhD (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Corporate Information and Communication Systems, Financial University under the Government of the Russian Federation, Vladikavkaz, Russia.
Email: mary_kovaleva@list.ru