

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АРХИПОВ Павел Александрович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА В ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук
Зайков Юрий Павлович

Екатеринбург – 2019

Оглавление

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 13 |
| 1.1 Методы измерения физико-химических свойств оксидно-хлоридных систем..... | 16 |
| 1.1.1 Методы измерения температуры ликвидуса оксидно-хлоридных расплавов | 16 |
| 1.1.1.1 Метод термического анализа | 16 |
| 1.1.1.2. Метод измерения сопротивления расплава при охлаждении | 18 |
| 1.1.1.3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии..... | 19 |
| 1.1.2. Метод измерений плотности и оценка погрешности | 19 |
| 1.1.3. Метод измерения электропроводности | 24 |
| 1.1.4. Метод регистрации рамановских спектров..... | 28 |
| 1.2. Термодинамические и физико-химические свойства системы $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 29 |
| 1.2.1. Температура ликвидуса расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 30 |
| 1.2.1.1. Температура ликвидуса расплава $\text{KCl (50 мол. \%)-PbCl}_2(50 \text{ мол. \%})$ с добавками PbO | 30 |
| 1.2.1.2. Термодинамические параметры растворения оксида свинца в расплаве $\text{KCl (50 мол. \%)-PbCl}_2(50 \text{ мол. \%})$ | 33 |
| 1.2.2. Плотность и мольный объем расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 35 |
| 1.2.2.1. Плотность расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 36 |
| 1.2.2.2. Мольный объем расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 37 |
| 1.2.3. Электропроводность расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 39 |
| 1.3 Термодинамические и физико-химические свойства системы..... | 44 |
| $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.1. Температура ликвидуса расплавов CsCl (18.3 мол. %)-PbCl ₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)-PbCl ₂ (28.7 мол. %), с добавками PbO | 45 |
| 1.3. 2. Термодинамические параметры растворения оксида свинца в расплавах CsCl (18.3 мол. %)-PbCl ₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %) – PbCl ₂ (28.7 мол. %) | 50 |
| 1.3.3. Электропроводность расплавов CsCl-PbCl ₂ -PbO..... | 51 |
| 1.3.3.1 Электропроводность расплава CsCl (18.3 мол. %)-PbCl ₂ (81.7 мол.%) .. | 52 |
| 1.3.3.2. Электропроводность расплава CsCl (71.3 мол. %)-PbCl ₂ (28.7 мол. %). 54 | |
| 1.3.4. Влияние катионного состава на электропроводность оксидно-хлоридных расплавов | 57 |
| 1.4. Структура хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов | 59 |
| 1.4.1. Структура расплавленных хлоридных и оксидно-хлоридных солевых смесей. Литературный обзор | 59 |
| 1.4.2 Структура расплавленной системы CsCl-PbCl ₂ -PbO..... | 64 |
| 1.5. Выбор электролита для электрохимического рафинирования свинца..... | 71 |
| 1.6. Выводы к главе 1 | 73 |
| ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ | 75 |
| 2.1. Исследование жидких сплавов системы Pb-Sb-Bi..... | 75 |
| 2.2. Закономерности электрорастворения сплавов свинца с сурьмой и висмутом..... | 90 |
| 2.2.1. Методика измерения анодной поляризации жидких сплавов..... | 91 |
| 2.2.2. Система свинец-сурьма..... | 93 |
| 2.2.3. Сплав Pb-Bi | 95 |
| 2.2.4. Сплав Sb-Bi | 96 |
| 2.2.5. Сплав Pb-Sb-Bi..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.6. Толщина диффузионного слоя | 102 |
| 2.3. Оценка электрохимического разделения металлов системы Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах | 103 |
| 2.4. Выводы к главе 2 | 107 |
| ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА | 108 |
| 3.1. Рафинирование свинца. Литературный обзор | 108 |
| 3.1.1. Электрохимическое рафинирование в водных растворах | 108 |
| 3.1.2. Электролитическое получение свинца в ионных расплавах | 112 |
| 3.1.3. Конструкция электролизеров в ионных расплавах | 117 |
| 3.2. Электрорафинирование свинца в электролизёрах, разделенных по металлу диэлектриком | 123 |
| 3.2.1. Варианты конструкций электролизёров | 123 |
| 3.2.2. Исходное сырье для апробации работы электролизеров | 126 |
| 3.2.3. Методика проведения испытаний | 127 |
| 3.2.4. Электролизные испытания в ячейках с токовой нагрузкой 500 А | 131 |
| 3.2.5. Изменение токовой нагрузки по поверхности жидкометаллического электрода | 144 |
| 3.3. Электрохимическое рафинирование свинца в электролизёрах с пористой диафрагмой | 165 |
| 3.3.1. Выбор пористой диафрагмы | 165 |
| 3.3.2. Конструкция электролизёра, разделённого по металлу пористой диафрагмой | 168 |
| 3.3.3. Методика эксперимента в электролизере с диафрагмой | 169 |
| 3.3.4. Испытания процесса электрохимического рафинирования в электролизере на 300 А | 171 |
| 3.3.4.1. Параметры электрорафинирования в электролизере с диафрагмой | 172 |
| 3.3.4.2. Выход по току | 174 |
| 3.3.4.3. Состав катодных и анодных продуктов | 175 |

| | |
|--|-----|
| 3.4 Электрохимическое рафинирование свинца в электролизёре с токовой нагрузкой 3500 А..... | 177 |
| 3.5 Выводы к главе 3..... | 186 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 187 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 190 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 192 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 230 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 233 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 238 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г..... | 239 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Д | 240 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Промышленные и бытовые свинецсодержащие образования в настоящее время формируют сырьевую базу для извлечения свинца и сопутствующих примесей сурьму и висмут. Действующие технологии вовлечения в производство металлов такого сырья требуют значительной доработки, как с точки зрения трудовых и энергетических затрат, так и сфере экологической безопасности. Необходимо проведение исследований для создания основ новой технологии переработки свинецсодержащих промпродуктов. В настоящее время особое внимание уделяется электролизу расплава галогенидных солей, поскольку применение солевых смесей, как транспортной среды для ионов, открывает уникальные перспективы в производстве цветных металлов: например, в температурном режиме на 50 – 100 °С выше температур плавления смесей выбранных солей позволяет получить целевые продукты с высокой производительностью. Скорости электрорастворения и электроосаждения элементов в высокотемпературных электролитах на порядки превышают аналогичные скорости, наблюдаемые в низкотемпературных (водных) электролитах. Учеными-электрохимиками разработаны технологии и действуют производства получения целого ряда металлов (Al, Mg, Ca, Li и др.) электролизом расплавленных солевых смесей [1].

Есть все предпосылки для использования высокотемпературного электролиза в технологии переработки различных промышленных и бытовых свинецсодержащих образований, которые образуются в результате эксплуатации свинцовых изделий [2]. Основными достоинствами технологий высокотемпературного электролиза являются высокая избирательность и скорость процесса, компактность технологии в аппаратном оформлении, значительное снижение вредных для здоровья человека газов, отсутствие расходных реагентов, сокращение отходов производства, энергосбережение.

Электрорафинирование свинца и свинецсодержащих отходов ранее получило развитие в украинской школе электрохимиков [3]. Исследования электродных процессов достаточно полно освещены в области электровосстановления свинца (II) [4], определены кинетические параметры электродных реакций [5-13], лимитирующие стадии в электролитах с разным катионном щелочного металла [14-15], определена растворимость свинца [16]. Рассматривался высокотемпературный электролиз галогенидных солевых смесей [3] и оксидных [17] смесей. В чисто оксидных электролитах повышенная температура и вязкость, коррозионная активность и низкая электрическая проводимость смесей оксидов увеличивают энергетические характеристики процесса. В чисто галогенидных солевых смесях не удается вести электрорафинирование в течение длительного времени, поскольку с сырьем в расплав попадает оксид свинца и при его накоплении процесс прекращается. Физико-химические свойства таких оксидно-хлоридных расплавов не изучены. Кроме этого, для разработки новой технологии необходимы данные о термодинамике металлических систем, содержащих свинец. Основными металлами-спутниками черного свинца, полученного из вторичного сырья, являются сурьма (аккумуляторный лом) [18] и висмут (висмутистый свинец) [19]. Термодинамические свойства двойных систем Pb-Sb [20-22], Pb-Bi [23-25], Sb-Bi [26-28] известны. Сведения о системе свинец – сурьма-висмут ограничены [29, 30]. Об электрорастворении сплавов имеются отдельные сообщения [31-34], не дающие полного представления о механизме процесса ионизации.

Таким образом, определение термодинамических свойств хлоридных солевых систем и тройных металлических сплавов, установление закономерностей электрорастворения сплавов свинца в выбранной солевой смеси актуально в плане получения новых знаний и имеет большое технологическое значение.

Диссертационная работа является результатом проведения комплекса разработок, выполняемых в ИВТЭ УрО РАН согласно Программы ФНИ РАН, по теме: «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных

расплавах при синтезе соединений и получении металлов», государственная регистрация № АААА-А16-116051110162-3. Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы Министерства образования и науки РФ (ГК № 02.515.12.5004, ГК № 16.525.12.5005); программы Президиума РАН №24 «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения техногенного сырья» (Проект 09-П-3-1001), программ совместных с предприятиями реального сектора экономики: «Разработка научных основ технологии электрохимического получения высокочистого свинца электроосаждением из хлоридных расплавов» (12-3-006-УГМК); при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-00368а «Ионные расплавы как среды для управления реакционной способностью оксидных материалов).

Цель работы

Разработка теоретических и практических основ технологии электрорафинирования свинецсодержащих продуктов в электролизёрах, с применением хлоридных расплавленных смесей для получения свинца.

Задачи исследования:

- создать методику для измерения электрической проводимости хлоридных солевых смесей, содержащих оксид свинца;
- провести термодинамический анализ процесса взаимодействия оксида свинца с расплавленными хлоридными системами $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ и $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$;
- выявить взаимосвязь свойств оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность) с содержанием оксида свинца, включая температурную и концентрационные зависимости;
- принимая во внимание установленные взаимосвязи выбрать солевую систему как транспортную среду для проведения электрорафинирования;

- провести анализ процесса сплавообразования тройной металлической системы Pb-Bi-Sb, включая оптимизацию избыточных интегральных свойств в концентрационном треугольнике;
- установить особенности электрорафинирования свинца в электролизёрах различного типа, предложить параметры устойчивого электрорафинирования с получением сортового свинца;
- разработать конструкцию электролизёра с различным положением электродов для электрорафинирования свинца и провести испытания электролизера с выпуском опытной партии сортового свинца.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Определены свойства оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность) $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ ($\text{Me}=\text{K}, \text{Cs}$) и установлена аналитическая взаимосвязь с переменными (температура, концентрация PbO).
2. На основании термодинамического анализа процесса взаимодействия оксида свинца с хлоридными системами $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ и $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ установлены небольшие положительные отклонения от идеального поведения.
3. Получены новые сведения о структуре оксидно-хлоридных систем и установлен механизм взаимодействия оксида свинца и CsCl-PbCl_2 с образованием окси-хлоридных группировок $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$.
4. Впервые определены термодинамические свойства при сплавообразовании Pb-Sb-Bi, включая зависимости избыточных интегральных свойств от концентрации элементов в концентрационном треугольнике.
5. По анализу электрохимических измерений определены кинетические параметры ионизации свинца(II) и сурьмы(III).
6. Создана ресурсосберегающая технология электролитического рафинирования, позволяющая без применения дополнительных реагентов получать марочный свинец из свинецсодержащих промпродуктов.

7. Разработана не имеющая аналогов *энергосберегающая* конструкция электролизера, обеспечивающая равномерное распределение силовых линий в межэлектродном пространстве.

Практическая значимость работы

1. Разработана новая методика определения электропроводности оксидно-хлоридных электролитов в установке с жидкими свинцовыми электродами.

2. Разработан уникальный электролизер с вертикальными анодом и катодом, расположенными между пористой перегородкой, пропитанной электролитом.

3. По аналитическим уравнениям температурных зависимостей свойств солевых смесей рассчитаны электрическая проводимость и плотность электролита при рабочих температурах электрохимического рафинирования в зависимости от содержания оксида свинца.

4. Изготовлен и испытан электролизер с выпуском опытной партии сортового свинца, соответствующего марке С1 по ГОСТ 3778-98, производительностью 300 кг в сутки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ поведения свойств оксидно-хлоридных расплавленных смесей (температура ликвидуса, электропроводность и плотность) $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ ($\text{Me}=\text{K}, \text{Cs}$) при изменении температуры и содержания компонентов смеси.

2. Механизм взаимодействия оксида свинца с хлоридной системой; установленные *in situ* группировки $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ окси-хлоридного состава.

3. Закономерности электрохимического растворения свинцовых сплавов с сурьмой и висмутом, результаты поляризации двойных и тройных металлических анодов, находящихся в расплавленном состоянии, кинетические параметры процесса ионизации свинца(II) и сурьмы(III) из тройных сплавов.

4. Термодинамические свойства тройных металлических систем Pb-Sb-Bi, включая оптимизацию избыточных интегральных свойств в концентрационном треугольнике.

5. Влияние геометрии устройства электролизера с горизонтальными электродами на распределение силовых линий электрического поля.

6. Результаты укрупненных испытаний технологии в аппаратах с вертикально расположенными электродами производительностью 300 кг свинца в сутки.

Апробация результатов

Новые результаты комплексных разработок по тематике диссертации доложены на 45 зарубежных, российских и региональных научных конференциях в период 1998 - 2018 гг.

Публикации

Основные материалы работы приведены в 30 публикациях (19 статей в журналах из перечня ВАК; 7 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), 6 патентах РФ и 78 тезисах докладов.

Личный вклад автора

Вклад автора в результаты исследований, вошедшие в публикации, заключался в анализе литературных источников, разработке подходов к решению задач, выборе и разработке нового метода решения, нахождения способов решения основных задач, создания новых разновидностей аппаратов, планирование, руководство и непосредственное выполнение экспериментов, в том числе крупномасштабных. Проработка и осмысление новых результатов, формулировки выводов проводились лично автором.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов, списка литературы из 330 наименований и 5-и приложений. Диссертация изложена на 251 странице машинописного текста, включая 28 таблиц, 98 рисунков.

ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{MeCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

Сырьевая база производства цветных металлов в основном ориентирована на переработку вторичного сырья [35]. В начале XXI века свинцовое производство в мире находилось на уровне 6,5 млн. тонн в год, при этом около 55 % металла производили из вторичного сырья [36]. По данным World Bureau of Metal Statistics (Великобритания) [37,38] в январе-октябре 2015 года мировое производство металлического свинца составило 8,270 млн. тонн, потребление 8,262 млн. тонн. По данным геологической службы США [39] из резюме минеральных сырьевых товаров на январь 2017 г. основные страны-производители свинцовых руд, (тыс. т/год) – Китай (2400), Австралия (500), США (335), Перу (310), Мексика (250). Австралия и Перу – крупнейшие экспортеры свинцовых концентратов на внешний рынок (Австралия взаимодействует преимущественно с Республикой Кореей, Китаем, Японией, Бельгией; Перу – с теми же странами и Канадой) [40]. Лидерами по производству рафинированного свинца являются: Китай, США, Индия, Республика Корея, Германия, Великобритания, Канада, Мексика, Япония, Австралия. Из перечисленных стран только Китай, Республика Корея и Австралия производят свинец в основном (соответственно 69, 53 и 88 %) из концентратов. Такие страны как Россия, Испания, Бельгия, Бразилия и Франция в качестве сырья используют только вторичное сырье [40,41].

Свинец относится к числу металлов, которые многократно включаются в сферу материального производства, так как он практически не теряется в процессе промышленного использования. В связи с этим в производстве свинца велика доля вторичного сырья. За период с 2008 по 2012 год мировое производство вторичного свинца составляло 55,8 % от общего объема произведенного металла [41, 42]. Следует заметить, что во всех странах ужесточаются требования по охране окружающей среды, некоторые

предусматривают обязательную переработку аккумуляторного лома и других видов свинцосодержащего сырья.

Повышено внимание научной общественности к рециклингу свинца в различных странах мира, например, в США [43], Бразилии [44], Корее [45], Китае [46,47], Гане [48], Бельгии [49], Вьетнаме [50], России [51] предлагают различные подходы к переработке вторичного свинцового сырья. В результате получают черновой свинец, который необходимо подвергать рафинированию. Состав чернового свинца, полученного из аккумуляторного лома и лома свинца в наиболее распространенных промышленных продуктах, приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание металлов в черновом свинце, полученном из различного сырья

| Наименование сырья | Элементы | | | | | | | Литература |
|-----------------------------|------------|----------|-------------|----------|-------------|-------|---------|------------|
| | Sb | Fe | Cu | As | Bi | Pb | Zn | |
| Свинцовый кек | 1,5-1,7 | 0,01-0,1 | 0,07-0,1 | 0,07-0,1 | 1,7-2,5 | 94-96 | 0,5-0,8 | [18] |
| ПСЦМ ОАО «Уралэлектро медь» | 2,9-4,2 | 0,001 | 0,05-0,1 | 0,1-0,2 | 1,6-2,7 | 93-95 | 0,001 | [52] |
| Аккумуляторный лом | 1,9-5,5 | 0,1-0,2 | 0,02-0,3 | 0,02-0,3 | 0,003-0,007 | 96-98 | 0,001 | [53-55] |
| Висмутовые дрoсы | 0,008-0,01 | 0,0005 | 0,002-0,005 | 0,001 | 3,5-8,0 | 91-95 | 0,5-0,9 | [56-58] |

По анализу данных таблицы 1.1 можно выделить два основных компонента из ценных элементов, присутствующих в черновом свинце в значимых количествах, это сурьма и висмут. Поэтому тройные сплавы Pb-Sb-Bi заслуживают особого внимания.

Разделением двойных сплавов свинца с цветными и благородными металлами, в том числе с сурьмой и висмутом электролизом расплавов солей систематически занимались исследователи украинской школы электрохимиков-расплавщиков [2, 3, 32, 59]. Одним из перспективных электролитов, по мнению Ю.К. Делимарского [3], является смесь хлоридов калия и свинца. Ионный состав этой системы очень хорошо изучен в широком диапазоне содержания компонентов расплава [59-61]. Установлено, что в электролите, близком по составу к двойной соли $KCl \cdot PbCl_2$, свинец находится в составе как катионных ($PbCl^+$), так и анионных ($PbCl_3^-$) комплексов. Измерения убыли свинца в катодном пространстве при электролизе, с разделенными диафрагмой анолитом и католитом показали, что отношение потери свинца в электролите к количеству осажденного на катоде свинца близко к единице (1,05; 1,04) [61]. Следовательно, состав электролита в катодном и анодном пространстве будет оставаться постоянным при длительном ведении электролитического рафинирования.

Для определения технологических параметров электролитического рафинирования свинца наиболее важными свойствами электролита являются температура ликвидуса, плотность, электропроводность и растворимость оксида свинца в электролите. От температуры ликвидуса зависит рабочая температура процесса, плотность и электропроводность определяют, как конструкцию аппарата, так и энергетические затраты. Кроме этого, вместе с сырьем в электролизную ванну попадает оксид свинца, образующийся на поверхности металлического свинца во время хранения, транспортировки и загрузки в электролизер. При длительном ведении электролиза он накапливается в электролите, что приводит к изменениям физико-химических свойств расплава (увеличивается вязкость, снижается электропроводность). Оксид свинца обладает полупроводниковой проводимостью. Образование его на электроде приведет к уменьшению выхода полезного продукта, короткому замыканию электродов и прекращению процесса электрорафинирования. Об оксидно-хлоридных системах, содержащих свинец сведений в литературе очень мало. Поэтому в качестве объектов исследования физико-химических свойств были

выбраны следующие расплавленные системы: KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)-PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %), с добавками PbO. Следует отметить, что составы солей, содержащие хлорид цезия (из-за близости ионных радиусов цезия и калия), выбраны в качестве модельных систем для более детального изучения структуры оксидно-хлоридного расплава.

1.1 Методы измерения физико-химических свойств оксидно-хлоридных систем

1.1.1 Методы измерения температуры ликвидуса оксидно-хлоридных расплавов

Температуру ликвидуса исследуемых оксидно-хлоридных расплавов измеряли тремя методами: термоанализ, измерения сопротивления расплавленной солевой смеси при охлаждении, дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследуемые солевые смеси готовили по методике, описанной в Приложении А.

1.1.1.1 Метод термического анализа

В основе анализа лежит изучение функциональной зависимости между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Термография является одним из наиболее чувствительных и совершенных методов, позволяющих исследовать всевозможные превращения простых и сложных систем по сопровождающим их тепловым эффектам [62-64]. В настоящее время существуют многочисленные модели приборов, которые позволяют регистрировать даже очень малые тепловые эффекты, проявляющиеся при нагреве (охлаждении) веществ.

Метод термического анализа заключается в регистрации температуры в зависимости от времени при охлаждении электролита [65-67].

Измерения осуществляли в атмосфере воздуха. Исследуемую смесь солей помещали в алундовый тигель, который опускали в изотермическую зону шахтной печи с нихромовыми нагревателями. Температура печи контролировалась микропроцессорным терморегулятором ВАРТА ТП-403. Температуру регистрировали Pt/Pt-Rh термопарой с помощью цифрового мультиметра АРРА 109N с частотой 1 измерение в секунду. Изменение температуры (E , мВ) контролировали в режиме реального времени. Измерения проводили при охлаждении расплава со скоростью 2 градуса в минуту. Расплав перегревали на 70 градусов выше предполагаемого значения температуры первичной кристаллизации. Для всех составов проводили несколько параллельных измерений. Температуру ликвидуса определяли по площадке на графике зависимости температуры от времени. В качестве примера на рисунке 1.1 приведена кривая охлаждения расплава CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂.

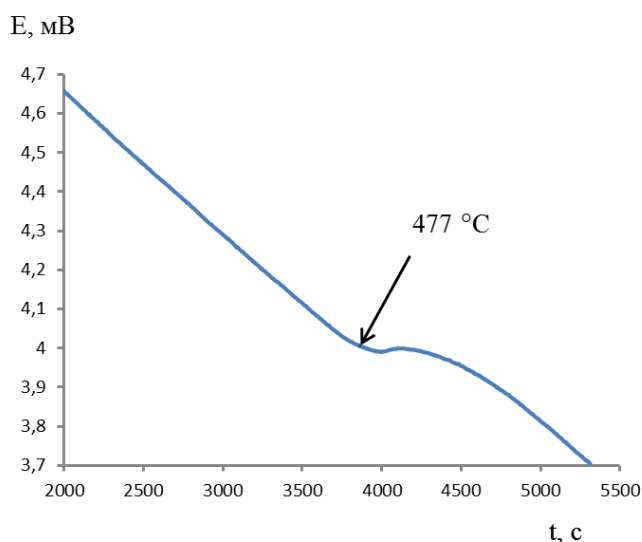


Рисунок 1.1 – Кривая охлаждения расплава CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %), полученная методом термоанализа

1.1.1.2. Метод измерения сопротивления расплава при охлаждении

Температуру ликвидуса определяли по изменению сопротивления электролита в процессе охлаждения и перехода расплава из жидкой фазы в твердую фазу [68]. Поскольку сопротивление твердой фазы на порядки величин выше, чем сопротивление жидкой фазы, этот переход хорошо фиксируется кривой охлаждения.

Измерения сопротивления (R , Ом) при охлаждении исследуемых электролитов проводили в ячейках с параллельными свинцовыми электродами, используя гальваностат-потенциостат AVTOLAB 302N. Применена процедура определения импеданса (FRA impedance galvanostatic). Интервал частот – от 100000 до 1000 Гц с логарифмическим шагом, число точек – 15, амплитуда тока – 10 мА. Для сравнения на рисунке 1.2 показана кривая охлаждения в координатах сопротивление-температура для того же расплава CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %). Видно, что точка перегиба, определяющая температуру ликвидуса, соответствует данным термического анализа. Сопоставление результатов двух методов обеспечивает повышение достоверности полученных результатов.

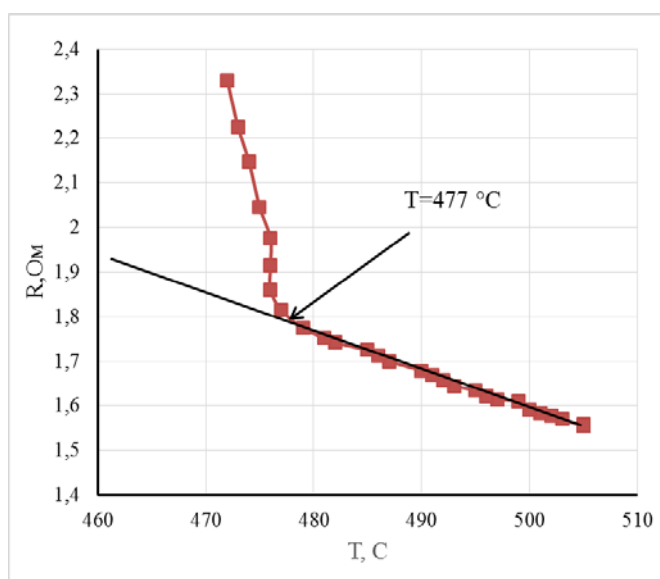
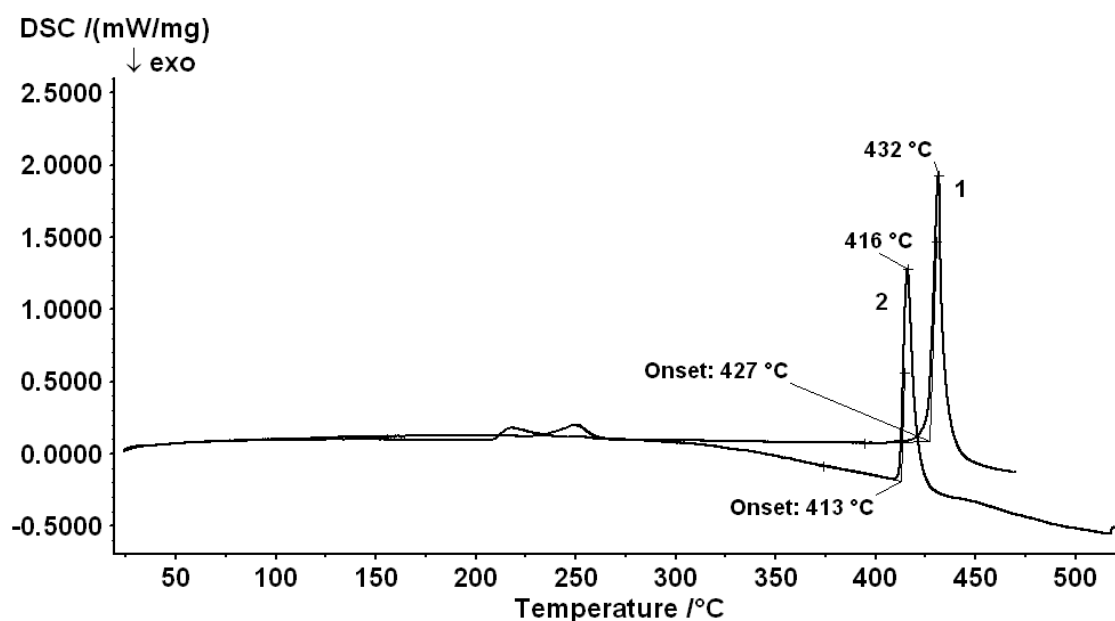


Рисунок 1.2 – Кривая охлаждения расплава CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %), полученная методом измерения сопротивления

1.1.1.3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на термоанализаторе STA 449C Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия) [69,70]. Образцы помещали в тигли из Al_2O_3 с перфорированными крышками и нагревали со скоростью 10 К/мин. Измерения проводили в атмосфере аргона. Согласно техническим параметрам экспериментальной установки погрешность определения температуры составила 1 °С. Пример температурной зависимости приведен на рисунке 1.3



1 – CsCl (18.3 мол %)– PbCl_2 (81.7 мол %);

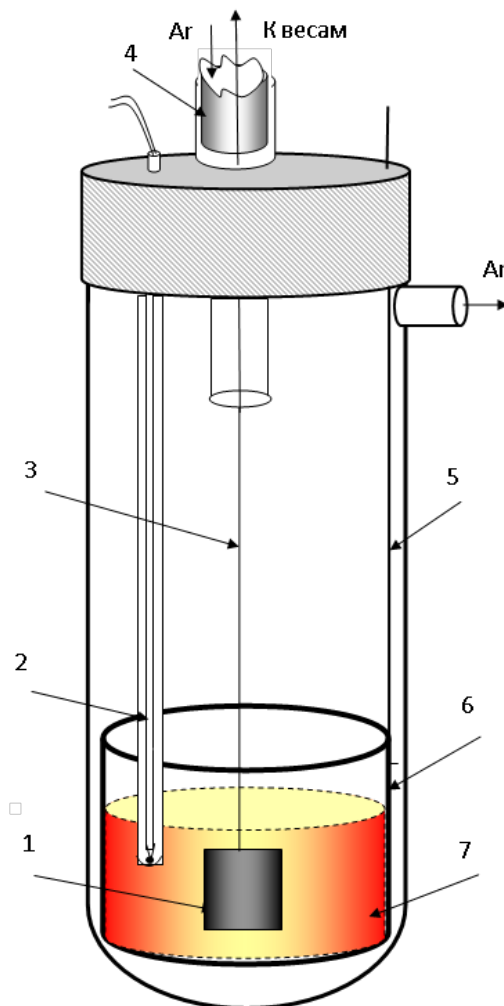
2 – CsCl (18.3 мол %)– PbCl_2 (81.7 мол %) с добавкой 10 мол % PbO .

Рисунок 1.3 – Результаты ДСК измерений

1.1.2. Метод измерений плотности и оценка погрешности

Для измерения плотности расплавов выбран наиболее простой, часто применяемый и надежный метод Архимеда [71]. Схема ячейки для измерений показана на рисунке 1.4. Измельченный солевой плав загружали в тигель из

стеклоуглерода и помещали в кварцевую ячейку. Платиновый цилиндр подвешивали к рычагу весов на тонкой платиновой нити.



1 – платиновый цилиндр, 2 – термопара в платиновом чехле, 3 – тонкий платиновый подвес, 4 – подвижный вертикальный шлиф, 5 – платиновая проволока, 6 – тигель из стеклоуглерода, 7 – расплав.

Рисунок 1.4 – Схема ячейки для измерения плотности расплава

Пробирку устанавливали в шахтную печь с массивным стальным блоком, позволяющим термостатировать рабочую зону в пределах $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Пространство ячейки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру, которую задавали с помощью терморегулятора «Варта». Плавление электролита и все измерения производили в атмосфере сухого очищенного аргона, который

продували через ячейку с постоянной скоростью. Этот поток препятствовал интенсивному оседанию паров соли на тонкой нити подвеса.

После установления в ячейке температуры примерно на 100 градусов выше точки плавления соли обнуляли показания весов. Их значения автоматически записывали через каждые 4 секунды. Медленно и осторожно опускали цилиндр до касания с расплавом. Момент касания определяли по появлению электрического контакта между подвесами цилиндра и тигля с помощью осциллографа С1-83. Высоту уровня расплава определяли катетометром. Затем, медленно погружали цилиндр в расплав так, чтобы его нижний край оказался на 15 мм ниже поверхности жидкой фазы. Охлаждали ячейку, записывая массу образца в зависимости от температуры. После достижения температуры, на 20-30 градусов превышающей температуру ликвидуса, проводили измерения плотности в режиме нагревания и повторяли весь цикл снова.

Величину плотности рассчитывали по формуле $\rho = \Delta m / V$, где ρ – плотность расплава, мг/мм³; Δm – разность массы образца над расплавом и в расплаве, мг; V – объем цилиндра, мм³. Калибровку ячейки проводили по расплаву хлорида калия, плотность которого хорошо изучена и статистически обработана [72].

Температурная зависимость объема цилиндра показана графически на рисунке 1.5. Здесь же приведено аппроксимирующее уравнение и достоверность аппроксимации, R^2 .

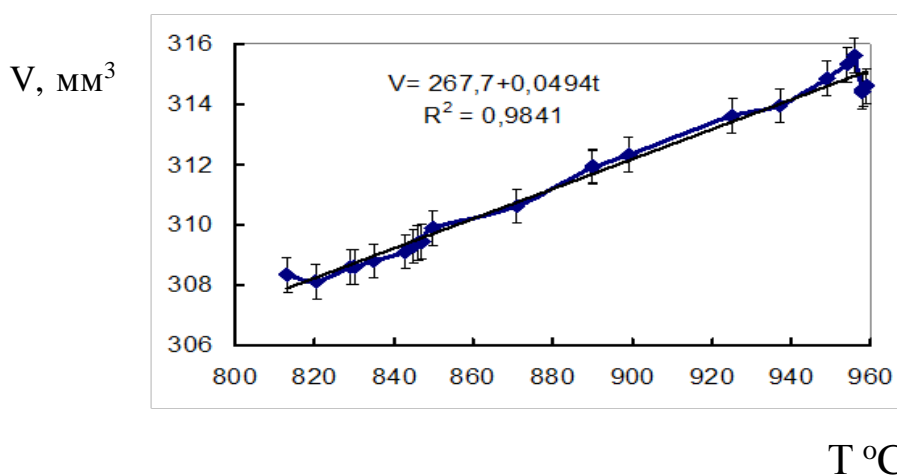


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость объема платинового цилиндра

Плотность расплава хлорида свинца, рассчитанная по кривой охлаждения, приведена на рисунке 1.6. Полученные значения плотности и ее температурный

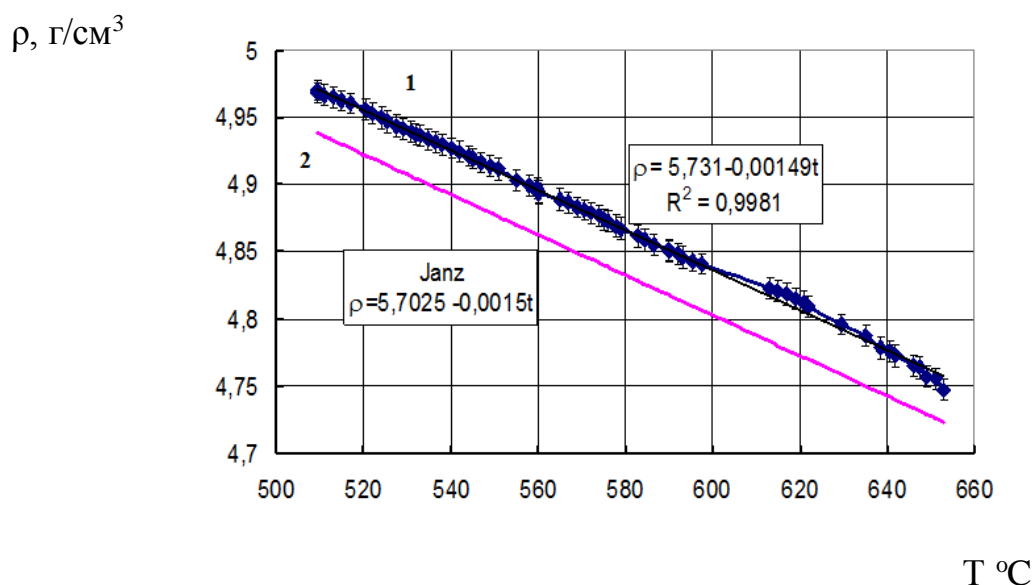
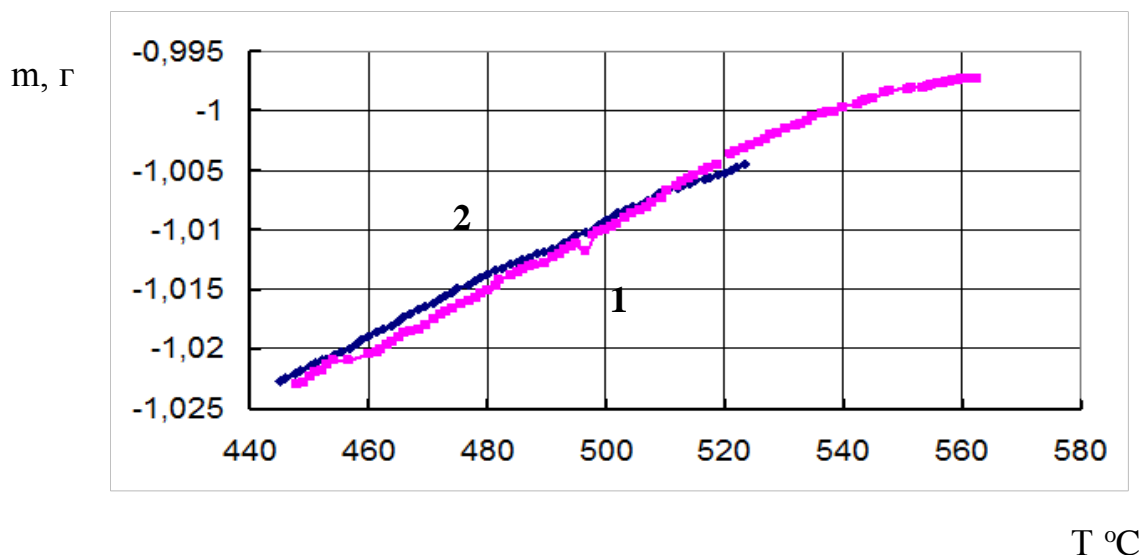


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость плотности расплавленного хлорида свинца

коэффициент хорошо согласуются со справочными данными Janz [73]. Расхождения не превышают 0,9% для значений плотности, и 0,3% – для температурных коэффициентов.

Таким образом, используемая методика даёт надежные результаты при измерении плотности расплава хлорида свинца при условии, что измерения проводятся в режиме охлаждения в течение не более 1,5-2 часов после установления температурного равновесия в ячейке. В этом случае не требуется вводить поправки на оседание соли из паровой фазы на подвеске даже для хлорида свинца, обладающего значительной упругостью пара – 10 мм рт. ст. при 650°C [74]. На рисунке 1.7 представлена зависимость изменения массы цилиндра, погруженного в расплав эквимольной смеси хлоридов свинца и калия. Небольшие (в пределах 0,2%) расхождения между значениями масс,

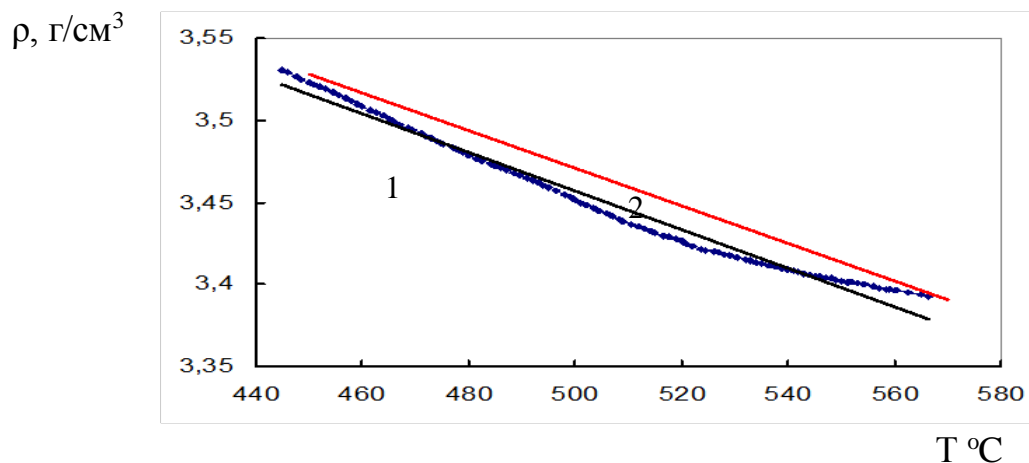
фиксируемых при охлаждении и нагревании, свидетельствуют о постоянстве состава электролита во время измерений.



1 – охлаждение, 2 – нагревание

Рисунок 1.7 – Зависимость изменения массы цилиндра, погруженного в расплав $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ (1:1) от температуры

Полученная температурная зависимость плотности эквимольной смеси $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ сопоставляется на рисунке 1.8 с политерной плотностью расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ (1:1), построенной по данным Boardman [75] с учетом концентрационной зависимости этой величины. Расхождения не превышают 0,6%. Температурные коэффициенты совпадают в пределах 0,2%.



1 – наш эксперимент, 2 – расчет по данным [75].

Рисунок 1.8 – Температурная зависимость плотности эквимольного расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$

Систематическая погрешность определения плотности расплава складывается из погрешности взвешивания, 1 мг (0,1%), а также погрешности калибровки прибора (такое же взвешивание), погрешности измерения плотности эталонной жидкости (0,2% для KCl). Погрешность, связанная с определением температуры в ячейке, не превышает 0,3%. Колебания состава электролита по данным химического анализа лежат в пределах 0,5%.

Суммарная систематическая погрешность составляет 1,2%. Это подтверждается совпадением полученных нами величин плотности индивидуального хлорида свинца и эквимольной смеси $PbCl_2$ -KCl со справочными данными в пределах 1%.

1.1.3. Метод измерения электропроводности

Для измерения электропроводности использовали ячейки с параллельными электродами, которые в ряде случаев обладают определенными преимуществами по сравнению с ячейками капиллярного типа [76, 77]. Использование ячеек с параллельными электродами дает возможность регистрировать изменение электропроводности расплавов при постепенном добавлении оксидов в одном эксперименте; измерять электропроводность электролитов в широком интервале температур, в том числе в двухфазной области; работать с расплавленными оксидно-хлоридными солями относительно короткий промежуток времени.

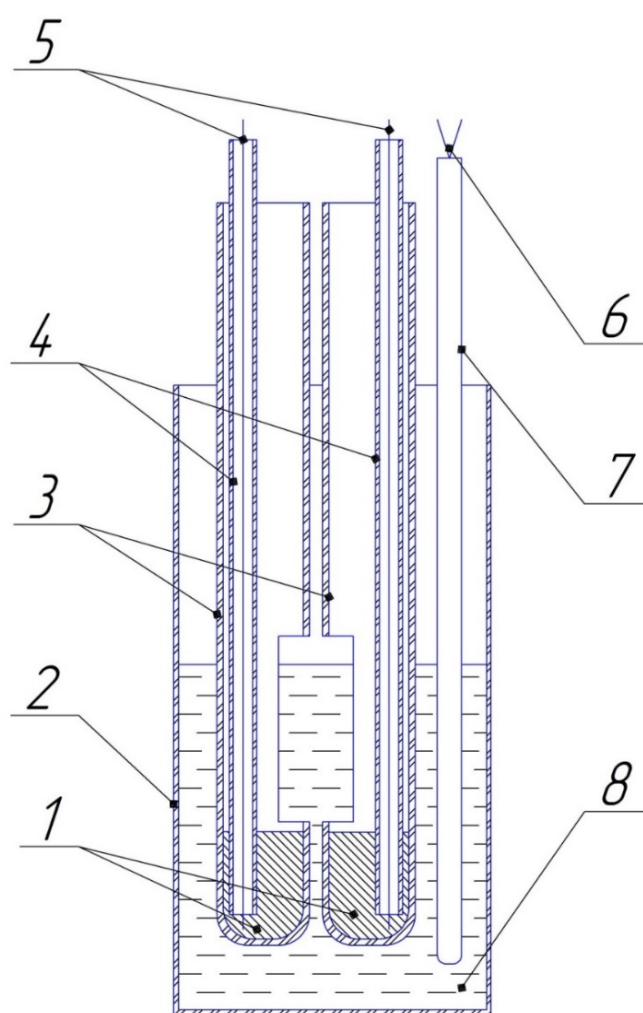
Сопротивление расплавленных солей измеряют с помощью моста переменного тока [78] или с использованием импеданс-метров [79, 80]. Современным и точным методом измерения сопротивления расплавов является импедансная спектроскопия. Однако, она требует выбора точной эквивалентной схемы для различных электрохимических систем.

В работах [81-84] для измерения сопротивления расплавленных сред использовали метод «постоянно меняющейся константы ячейки», что позволило

снизить расхождение результатов. В основе этой методики лежит принцип постоянного изменения константы ячейки с помощью варьирования высоты погружения в расплав платинового электрода в трубке из пиролитического нитрида бора.

В настоящей работе электропроводность расплавленных смесей на основе хлоридов цезия и свинца определяли в ячейках с двумя параллельными жидкометаллическими электродами [85-89].

Схема экспериментальной ячейки представлена на рисунке 1.9.



- 1 – свинец марки С1; 2 – тигель из Al_2O_3 ; 3 – чехлы с прорезями из Al_2O_3 ;
 4 – трубки из Al_2O_3 ; 5- токоподводы; 6 – термопара Pt/Pt-Rh; 7 – чехол
 для термопары из Al_2O_3 , 8 – расплав.

Рисунок 1.9 - Схема ячейки для измерения электропроводности

Алундовый тигель (2) с исследуемым электролитом (8) помещали в изотермическую зону шахтной печи сопротивления с нихромовыми нагревателями, температура которой контролировалась микропроцессорным терморегулятором ВАРТА ТП-403. После плавления электролита (8) в него устанавливали измерительную сборку с жидкометаллическими электродами, состоящую из параллельных алундовых чехлов (3) с одинаковыми прорезями для сообщения свинцовых электродов (1) с электролитом. Контакт свинца с измерительным прибором осуществляли молибденовыми прутками (5) диаметром 1 мм, защищенными от контакта с электролитом алундовыми трубками (4). Температуру измеряли Pt/Pt-Rh термопарой (6), находящейся в непосредственной близости от электродов и защищенной от расплава алундовым чехлом (7). Через специальное устройство в расплав вводилась добавка оксида свинца. После каждой добавки фиксировали изменение сопротивления электролита. В течение всего эксперимента положение электродов не менялось. Величина погружения измерительных электродов в расплав была постоянной в течение всего опыта.

Измерения сопротивления смеси расплавленных солей проводили с помощью прибора гальваностат-потенциостат Avtolab 302N (Голландия). Диаграммы импеданса записаны в интервале частот переменного тока от 100000 до 1000 Гц с амплитудой тока 10 мА.

Импеданс электрохимической ячейки (Z) включает импеданс электродов, определяющийся реактивной составляющей $Z''(\Omega)$, и сопротивление электролита, определяющееся активной составляющей $Z'(\Omega)$. Компьютеризированная система импедансных измерений Avtolab 302N регистрирует как активную, так и реактивную составляющие. Сопротивление электролита определяли из диаграмм импеданса: по значению реальной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс $Z''(\Omega)=0$. На рисунке 1.10 приведены диаграммы годографа для расплава CsCl (73.6 моль. %) - PbCl₂ (26.4 мол. %), в момент добавления к нему 15 моль % PbO при температуре T=765 К.

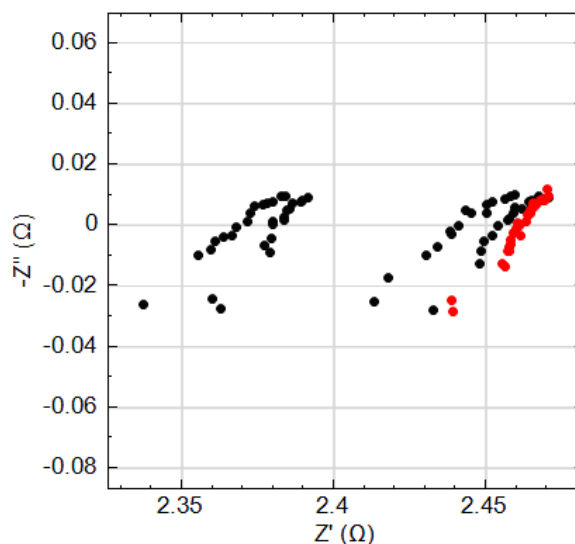


Рисунок 1.10 - Диаграммы импеданса расплава
CsCl (73.6 моль. %)-PbCl₂ (26.4 моль %) + 15 моль % PbO.

На диаграммах видно изменение импеданса ячейки после добавки PbO. За величину импеданса принимали значение на оси ординат при нуле на оси абсцисс, когда сопротивление оставалось постоянным.

Сопротивление расплава, определённое из диаграмм импеданса, использовалось для расчета электропроводности. Измерительная сборка была откалибрована в расплаве CsCl (73.6 мол %)-PbCl₂ (26.4 мол %). Измерения проведены в интервале температур от 764 до 917 К. Регистрацию температуры вели с помощью цифрового мультиметра APPA 109N с частотой 1 измерение в секунду. Справочные данные электропроводности для данного расплава взяты из Janz [73]. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле $\kappa = K/R$, где K – константа ячейки, R – сопротивление электролита.

Для каждого состава измерения электропроводности проводились при температурах выше температуры ликвидуса. Электропроводность исследуемых электролитов в интервале 764 – 917 К рассчитывали с учетом температурной зависимости константы ячейки.

1.1.4. Метод регистрации рамановских спектров

Рамановские спектры регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), включающего источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт и длиной волны $\lambda = 532$ нм (180-градусная схема рассеяния). Спектрометр снабжен notch-фильтром, который отсекает интенсивное рэлеевское рассеяние в области 150 см^{-1} . При регистрации спектров кристаллических (при повышенных температурах) и расплавленных образцов использовали две различные модификации высокотемпературных оптических ячеек. В качестве оптической ячейки при регистрации спектров хлоридной эвтектики использовали кварцевую ячейку с внутренним диаметром 4 мм. Для химически агрессивных по отношению к кварцевому стеклу расплавов, содержащих оксид свинца, в качестве контейнера использовали алундовый тигель высотой 10 и диаметром 12 мм. Тигель помещали в высокотемпературную оптическую приставку, выполненную в виде дюралюминиевого блока с вертикально расположенным нихромовым нагревателем и верхним торцевым кварцевым окном для пропускания падающего и рассеянного света. Снаружи блок охлаждался вентилятором.

Эксперименты проводили в атмосфере воздуха. При этом в спектрах образцов не было обнаружено колебательных полос, характерных для адсорбированной воды, гидроксильных или карбонатных групп. После проведения высокотемпературных оптических экспериментов проводили рентгенофазовый анализ плавок, который не показал наличие каких-либо продуктов взаимодействия материала контейнера и содержащих оксид свинца расплавов.

1.2. Термодинамические и физико-химические свойства системы KCl-PbCl₂-PbO

Систематические исследования по электролитическому выделению свинца из ионных расплавов проведены школой украинских электрохимиков под руководством Ю.К. Делимарского [2-3]. Ими осуществлен поиск электролитов, обладающих низкой температурой плавления и хорошо растворяющих оксид свинца, поступающего в электролизер вместе с сырьем.

Лучшим растворителем для оксида свинца является расплав PbCl₂. Линия ликвидуса системы PbCl₂- PbO [90] приведена на рисунке 1.11.

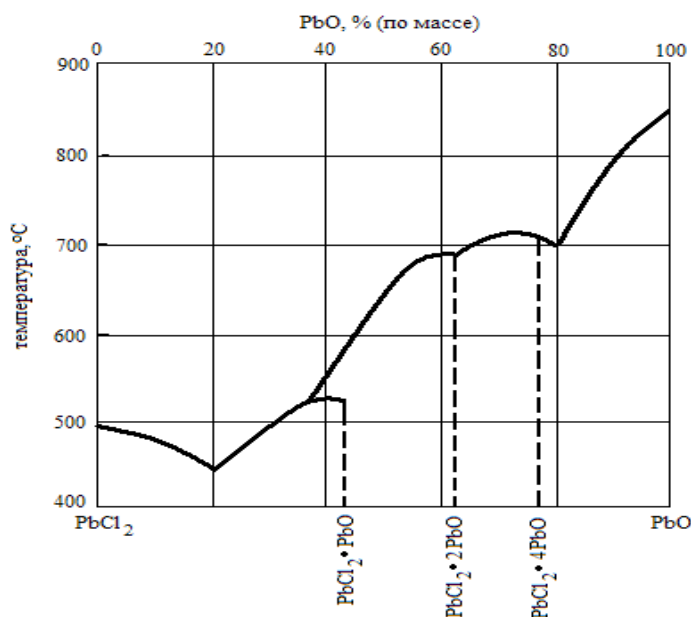


Рисунок 1.11 – Линия ликвидуса системы PbCl₂ – PbO [90]

При температуре 500 °С растворимость оксида свинца в расплаве хлорида этого металла составляет около 30 мас. %. Замена в электролите части хлорида свинца на другие соли снизит растворимость PbO в расплаве. Сведения о температуре ликвидуса системы (KCl 50,0-PbCl₂ 50,0)-PbO на момент проведения исследований в литературе отсутствуют. Диаграмма системы PbCl₂-KCl (рисунок 1.12) характеризуется двумя эвтектиками с температурами плавления

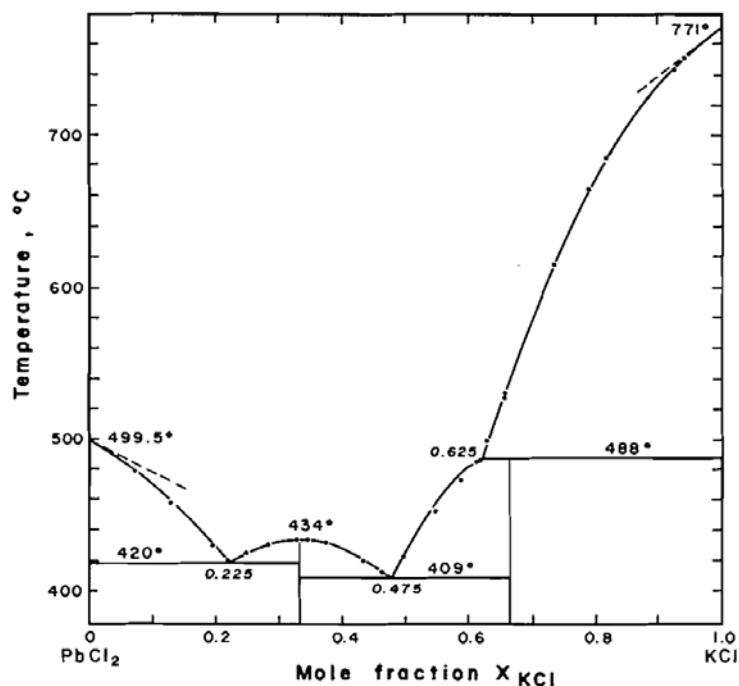


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы PbCl₂ – KCl [92]

при 420 и 409 °С и одной перитектикой (488 °С), двумя соединениями 2PbCl₂· KCl и PbCl₂·2KCl [91-92].

1.2.1. Температура ликвидуса расплавов KCl-PbCl₂-PbO

1.2.1.1. Температура ликвидуса расплава KCl (50 мол. %)-PbCl₂(50 мол. %) с добавками PbO

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %), с содержанием PbO от 0,5 до 20 мол. %, изучали методом термического анализа [93-94].

Кривая охлаждения двойной хлоридной системы, имеет ярко выраженный перегиб (рисунок 1.13). Температура точки перегиба соответствует температуре плавления смеси KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %) ($T = 682 \pm 1$ К). Определенная

нами температура плавления исследуемого состава совпадает с литературными данными [91].

Результаты измерения температуры ликвидуса оксидно-хлоридного расплава KCl (50 мол. %)– PbCl_2 (50 мол. %) с добавками PbO в интервале концентраций 0,7 – 20,0 мол. %, полученные по анализу кривых охлаждения, приведены на рисунке 1.14.

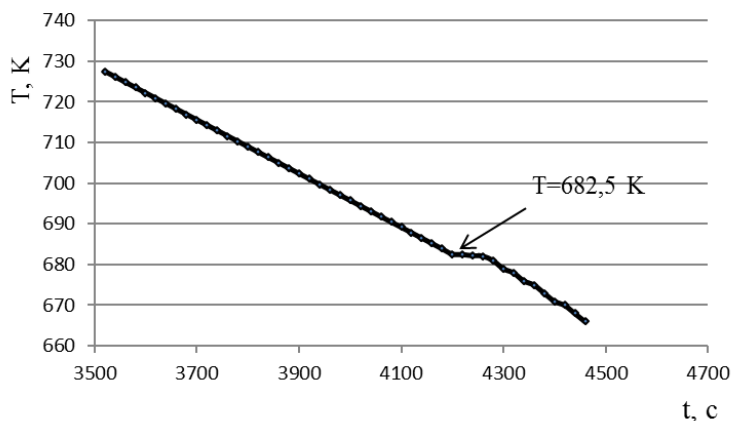


Рисунок 1.13 – Кривая охлаждения расплава системы KCl (50 мол. %)– PbCl_2 (50 мол. %).

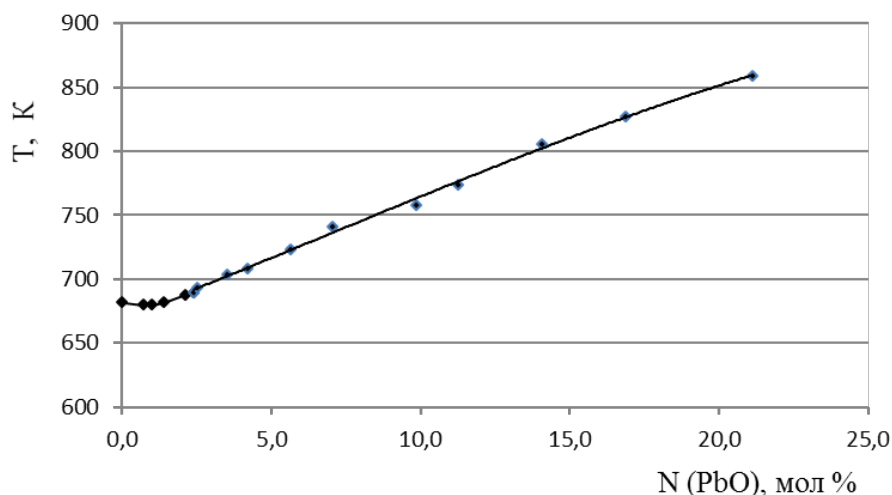


Рисунок 1.14 – Температура ликвидуса системы KCl (50 мол. %)– PbCl_2 (50 мол. %) с добавками PbO

Добавка оксида свинца в расплав сначала незначительно уменьшает, а затем увеличивает температуру первичной кристаллизации. Минимальное

значение температуры ликвидуса составляет 680 К и достигается при концентрации оксида свинца равной 1,0 мол.%. Возможно, эта точка соответствует эвтектике псевдо-бинарной системы (KCl 50,0-PbCl₂ 50,0)-PbO. Экспериментальная кривая, соответствующая области увеличения температуры ликвидуса расплавленных смесей, аппроксимирована эмпирическим уравнением следующего вида:

$$T_{\text{лик.}} = 666 + 1047N_{\text{PbO}} - 605N_{\text{PbO}}^2, \quad R^2 = 0,99, \quad (1.1)$$

где $T_{\text{лик}}$ – температура ликвидуса (К), N_{PbO} – концентрация PbO, выраженная в мольных долях, R^2 – достоверность аппроксимации.

В условиях эксперимента первой твёрдой фазой при кристаллизации расплава будет наиболее тугоплавкая фаза PbO. Концентрация PbO в точках ликвидуса соответствует растворимости (S_{PbO}) оксида свинца в данной смеси растворителя. Температурная зависимость растворимости оксида свинца в эвтектической смеси хлоридов цезия и свинца приведена на рисунке 1.15 в координатах $\ln(S_{\text{PbO}})$ - $1/T$.

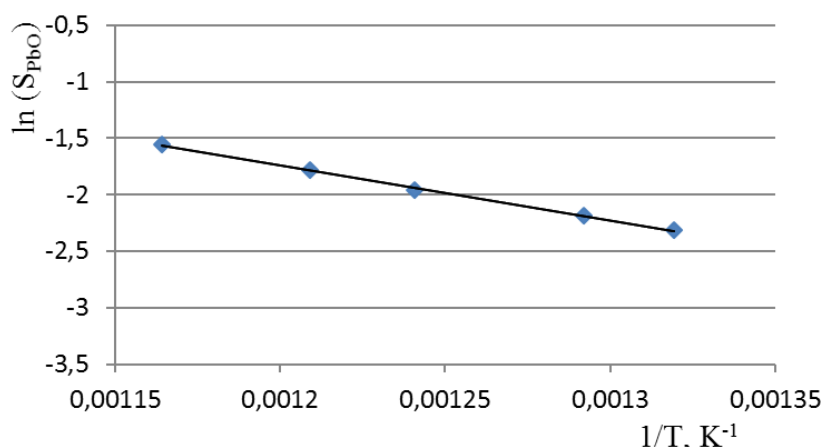


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость растворимости оксида свинца в расплаве KCl (50 мол. %)–PbCl₂ (50 мол. %)

Зависимость растворимости оксида свинца в расплаве KCl (50 мол. %)–PbCl₂ (50 мол. %) от температуры описывается уравнением прямой:

$$\ln(S_{\text{PbO}}) = 4,14 - 4902,3/T, \quad R^2 = 0,99. \quad (1.2)$$

Уравнение 1.2 действительно в области концентраций PbO до 20 мол. %.

1.2.1.2. Термодинамические параметры растворения оксида свинца в расплаве KCl (50 мол. %)-PbCl₂(50 мол. %)

По значению растворимости можно оценить термодинамические характеристики растворения, принимая допущение, что коэффициенты активности оксида свинца в изучаемом диапазоне концентраций PbO остаются постоянными. Согласно термодинамике растворов, рассматривая равновесие чистого твердого PbO и жидких растворов PbO с KCl, PbCl₂ справедливо следующее выражение:

$$G^{\text{LPbO}} = G^{\text{o,SPbO}}, \quad (1.3)$$

где G^{LPbO} – молярная свободная энергия Гиббса для PbO в жидком растворе или химический потенциал (μ). $G^{\text{o,SPbO}}$ – молярная энергия Гиббса чистого твердого PbO.

Связь между химическим потенциалом и химической активностью можно описать уравнением:

$$G^{\text{LPbO}} = G^{\text{o,LPbO}} + RT \ln(a^{\text{LPbO}}), \quad (1.4)$$

где, $G^{\text{o,LPbO}}$ – молярная свободная энергия Гиббса чистого жидкого PbO, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, и a^{LPbO} – активность PbO в жидком растворе, принимая жидкое состояния в качестве стандартного.

Тогда, комбинируя (1.3) и (1.4), мы получим:

$$G^{\text{o,LO}} + RT \ln(a^{\text{LPbO}}) = G^{\text{o,SPbO}}, \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{\text{fusPbO}} = G^{\text{o,LPbO}} - G^{\text{o,SPbO}}, \quad (1.6)$$

$$\Delta G_{\text{fusPbO}} = -RT \ln(a^{\text{LPbO}}), \quad (1.7)$$

где ΔG^{fusPbO} – свободная энергия Гиббса растворения PbO.

Активность PbO зависит от мольной доли PbO (X^{LPbO}) в растворе и коэффициента активности (f^{LPbO}):

$$a^{\text{LPbO}} = (X^{\text{LPbO}}) (f^{\text{LPbO}}), \quad (1.8)$$

тогда

$$\Delta G^{\text{fusPbO}} = -RT \ln(X^{\text{LPbO}}) - RT \ln(f^{\text{LPbO}}). \quad (1.9)$$

Если растворимость PbO в жидкой фазе (X^{LPbO}) измерены экспериментально, а величины свободной энергии Гиббса образования чистого PbO известны из термодинамических таблиц, то избыток свободной энергии Гиббса PbO может быть вычислен следующим образом:

$$\Delta G^{\text{EPbO}} = RT \ln(f^{\text{LPbO}}) = -\Delta G^{\text{fusPbO}} - RT \ln(X^{\text{LPbO}}), \quad (1.10)$$

где ΔG^{EPbO} – избыточное изменение энергии Гиббса смешения жидкого переохлаждённого оксида свинца с растворителем.

Термодинамические характеристики растворения оксида свинца в смеси хлоридов калия и свинца KCl (50 мол. %)–PbCl₂ (50 мол. %) были рассчитаны с использованием литературных данных [95] и программы HSC-7.1 (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Термодинамические характеристики растворения оксида свинца в KCl (50 мол. %)–PbCl₂ (50 мол. %)

| T, К | S, м.д. | ΔG^{fusPbO} кДж/моль | $RT \ln(X^{\text{LPbO}})$ кДж/моль | $RT \ln(f^{\text{LPbO}})$ кДж/моль |
|------|---------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 758 | 0,10 | 9,901 | -14,598 | 4,697 |
| 859 | 0,21 | 7,366 | -11,103 | 3,737 |

Из таблицы следует, что избыточное изменение энергии Гиббса смешения жидкого переохлаждённого оксида свинца с растворителем [$RT \ln(f^{\text{LPbO}})$] имеет небольшие положительные значения. Это указывает на протекание эндотермического процесса взаимодействия оксида свинца с хлоридным расплавом. Анализ рентгенограммы застывшего плава после проведения эксперимента по определению растворимости подтверждает наличие в смеси

хлоридов калия и свинца оксихлорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$. Таким образом, растворение оксида свинца в смеси расплавленных хлоридов калия и свинца протекает по химическому механизму.

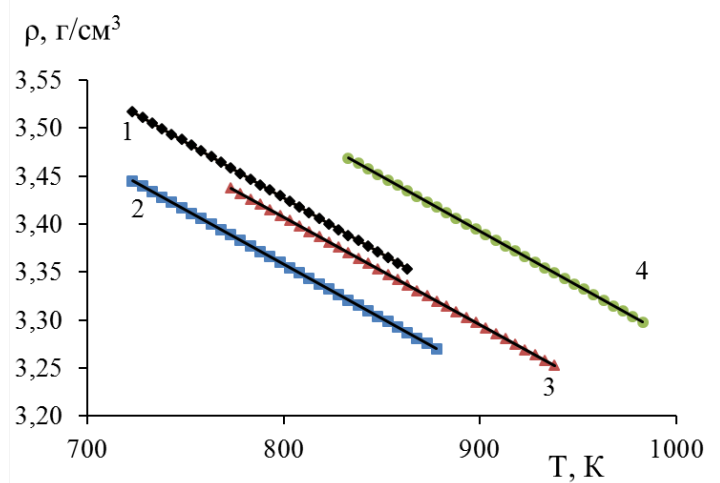
1.2.2. Плотность и мольный объем расплавов $KCl-PbCl_2-PbO$

Концентрационные зависимости некоторых физико-химических свойств ассиметричных солевых систем в большинстве случаев имеют экстремальный или s-образный вид [61, 96]. Это указывает на протекание нескольких процессов при смешении компонентов, способствующих изменению физико-химического свойства во взаимно противоположных направлениях, что в свою очередь свидетельствует об изменении структурных единиц расплавленной смеси. Таким свойством, чувствительным к изменениям ионного состава расплавленных смесей, является мольный объём. Если у расплавленных солевых смесей с общим анионом наблюдается линейная зависимость мольного объёма от состава, то есть мольный объём аддитивно складывается из мольных объёмов компонентов смеси, то такие системы, как известно [96], относят к идеальным растворам. Отклонение от аддитивной зависимости мольных объёмов, например, значительные величины избыточного мольного объёма, относят к образованию новых структурных составляющих смеси в расплаве при взаимодействии компонентов раствора.

В расплавленных смесях хлоридов свинца с калием и цезием наблюдаются положительные избыточные изменения мольного объёма [97, 98], увеличивающиеся от хлорида калия к хлориду цезия. Максимумы отклонения расположены при эквимольном составе расплавленных растворов [97, 98]. Избыточные изменения мольного объёма объясняют тем, что образование сложных комплексных ионов приводит к некоторому локальному сжатию, но из-за отталкивания одноименных зарядов, происходит увеличение мольного объёма [61]. По-видимому, такие же сложные процессы будут происходить и в оксидно-хлоридных расплавленных системах.

1.2.2.1. Плотность расплавов $KCl-PbCl_2-PbO$

Результаты измерения плотности эквимольной смеси хлоридов калия и свинца с добавками 1,6, 4,0 и 8,1 моль. % оксида свинца представлены на рисунке 1.16.



1 – без PbO (наши данные), 2 – 1,6 моль.%, 3 – 4,0 моль.%, 4 – 8,1 моль.%.

Рисунок 1.16 – Температурная зависимость плотности эквимольного расплава $PbCl_2-KCl$ с добавками PbO

Коэффициенты аппроксимирующих линейных уравнений и достоверность аппроксимации приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Коэффициенты уравнений $\rho = a - bT$ и достоверность аппроксимации R^2 плотности эквимольной расплавленной смеси $PbCl_2-KCl$ с добавками PbO

| Содержание PbO , моль.% | a , г/см ³ | $b \cdot 10^3$, г/см ³ град | R^2 |
|---------------------------|-------------------------|---|-------|
| 0 | 4,363 | 1,17 | 0,98 |
| 1,6 | 4,262 | 1,13 | 0,99 |
| 4,0 | 4,303 | 1,12 | 0,99 |
| 8,1 | 4,424 | 1,14 | 0,99 |

На рисунке 1.17 представлена зависимость плотности исследованных расплавов от содержания добавки при температуре 823 К.

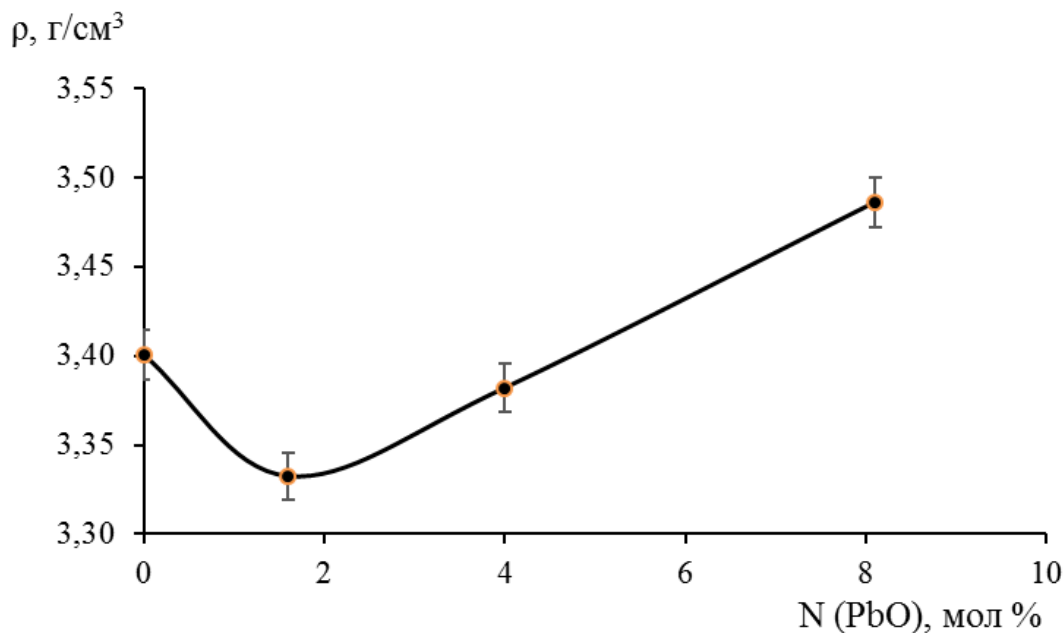


Рисунок 1.17 – Зависимость плотности эквимольного расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ от содержания оксида свинца при температуре 823 К

При растворении 1,6 моль. % оксида свинца в расплаве $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ плотность электролита уменьшается, дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к уплотнению расплава.

1.2.2.2. Мольный объем расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

На основании полученных данных по плотности вычислены мольные объемы (V_m) исследованных расплавов. В таблице 1.4 приведены коэффициенты линейных уравнений, которыми аппроксимированы их температурные зависимости.

При добавлении 1,6 моль. % оксида свинца к эквимольной смеси $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ происходит небольшое увеличение мольного объема расплава, которое постепенно уменьшается при добавлении следующих порций оксида свинца.

Таблица 1.4 – Температурная зависимость мольного объема расплава PbCl₂-KCl (1:1) с добавками PbO

| Содержание PbO, мол.% | Коэффициенты уравнения $V_m=c+dT$ | | |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|
| | c, см ³ /моль | d, см ³ /моль град | R ² |
| 0 | 37,3 | 0,0177 | 0,98 |
| 1,6 | 38,4 | 0,0179 | 0,99 |
| 4,0 | 38,6 | 0,0174 | 0,99 |
| 8,1 | 37,9 | 0,0168 | 0,98 |

На рисунке 1.18 показана зависимость мольного объема исследованных расплавов от содержания добавки оксида свинца при температуре 823 К.

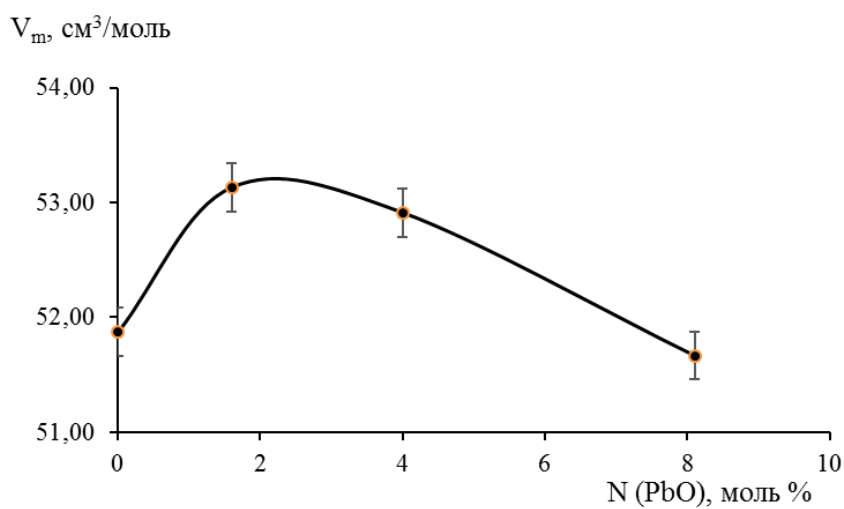
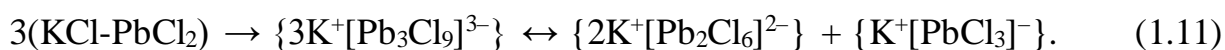
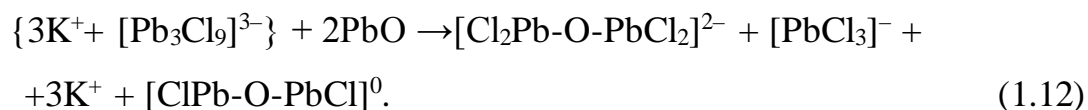


Рисунок 1.18 – Зависимость мольного объема расплава PbCl₂-KCl (1:1) от содержания оксида свинца при температуре 823 К

По данным Raman-спектроскопии [60] в расплавленных смесях хлоридов свинца и калия с содержанием PbCl₂ ≤ 50 мол.% наблюдают координационные полиэдры типа Pb_nCl_{3n}ⁿ⁻, где n ≤ 4. На основании литературных данных [60] и наших результатов [99] равновесие между комплексами в расплаве KCl-PbCl₂ можно описать уравнением:



Следовательно, процесс растворения оксида свинца в хлоридном расплаве может протекать по следующему механизму:



Введение в расплав двухзарядного аниона кислорода при добавлении оксида свинца приводит к усложнению структуры расплава за счет образования кислородных мостиков между имеющимися полиэдрами, в которых один из анионов хлора замещается анионом O^{2-} . Мольный объем при этом увеличивается.

Однако вместе с анионами кислорода в расплав поступают и катионы свинца, обладающие высоким ионным потенциалом - $16,8 \text{ нм}^{-1}$. Находясь во второй координационной сфере, они оказывают более сильное контрполяризующее действие на анионы, координированные вокруг центрального атома, по сравнению с катионами калия, ионный потенциал которых равен $7,3 \text{ нм}^{-1}$. Конкуренция между катионами Pb^{2+} первой и второй координационной сферы приводит к дестабилизации комплексных частиц и уменьшению мольного объема. Результатом наложения двух тенденций и является экстремальный ход кривой мольных объемов при увеличении содержания оксида свинца в расплаве $\text{PbCl}_2\text{-KCl}(1:1)$.

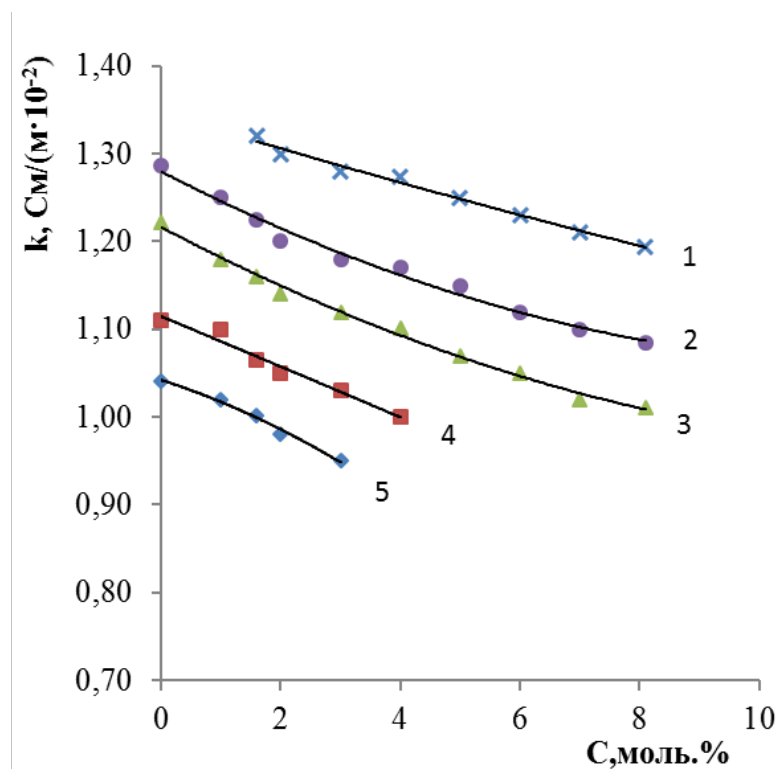
1.2.3. Электропроводность расплавов $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

Электропроводность (κ) оказывает влияние на технологические параметры процесса, определяет тепловой баланс электролизера, влияет на расход электроэнергии. Кроме этого, электропроводность расплавленных систем является важным свойством, как с теоретической, так и с практической точки зрения, включающим информацию о природе частиц, переносящих ток [100]. Фундаментальные исследования электропроводности наряду с изучением

других физико-химических свойств могут дать существенную информацию о структуре расплавленных солей. Электропроводность расплавленных солевых систем, представляющих интерес для получения и рафинирования тяжелых легкоплавких металлов, исследована в работах [101-106]. Следует отметить работы [107, 108], в которых приведены данные об электропроводности системы KCl-PbCl_2 в интервале концентраций от 0 до 35 мол % и температурах от 460 до 720 °С. Наиболее полные данные по электропроводности представили авторы в работе [109]. Они исследовали электропроводность систем $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ в области концентраций от 0 до 100 мол. % KCl , в интервале температур от 425 до 800°С. Величина электропроводности для эвтектического расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ составляет 0,937 $\text{См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 450°С и 1,716 $\text{См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 700°С. В литературе встречаются отдельные работы по исследованию влияния оксидных добавок на электропроводность галогенидных расплавов. В системе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ [110] добавка 4 моль. % SiO_2 при температуре 738 °С уменьшает удельную электропроводность на 7% по сравнению с расплавом $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Добавление 40 мол. % оксида кремния к расплаву $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ уменьшает удельную электропроводность более чем на 30 % [111]. Добавка оксида вольфрама уменьшает проводимость расплава NaF-NaCl [112]. Например, с добавлением 25 мас. % WO_3 при 950 °С проводимость фторидно-хлоридного расплава меняется с 2,15 до 1,94 $\text{См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$. Автор объясняет это образованием комплексных ионов. С увеличением содержания WO_3 концентрация NaF уменьшается из-за образования дополнительных анионных комплексных группировок $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$, что снижает общее количество ионов, участвующих в переносе заряда [112]. Влияние оксида алюминия на электропроводность расплавленных криолитов приведено в работах [113-117]. В общем случае возрастание концентрации Al_2O_3 снижает электропроводность криолитов. Например, увеличение содержания оксида алюминия на 1 мол % снижает удельную электропроводность расплава $(\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-40\%K}_3\text{AlF}_6)\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 0,07 $\text{См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ [117]. Данных о влиянии оксида свинца на электропроводность

хлоридных расплавов во время выполнения наших исследований в литературе найдено не было.

Электропроводность системы $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ с добавками 1,6, 4,0 и 8,1 моль. % оксида свинца исследовали в ячейке с жидкометаллическими электродами в интервале температур 700 – 850 К [65, 94]. Результаты измерения электропроводности представлены на рисунке 1.19.



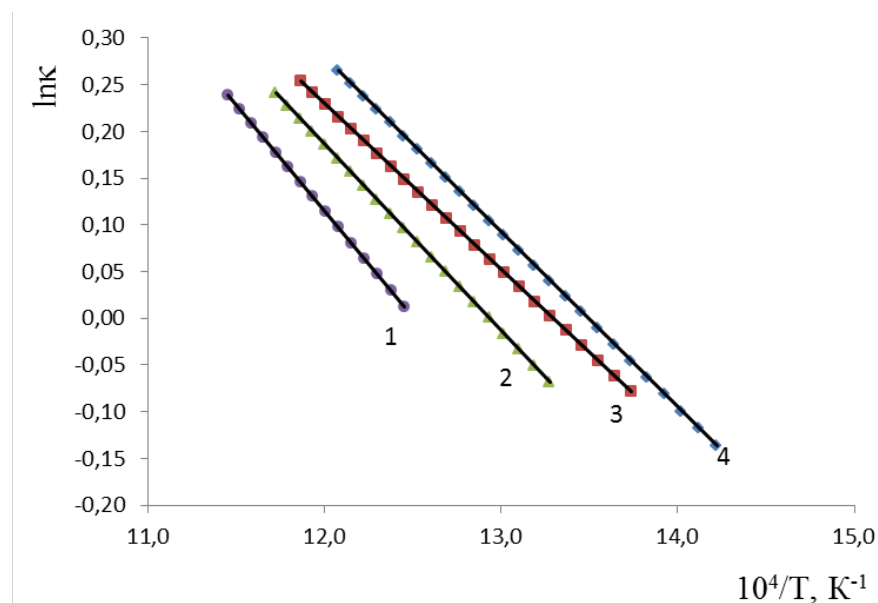
Температура, К: 1 – 853; 2 – 823; 3 – 803; 4 – 778; 5 – 753.

Рисунок 1.19 – Электропроводность расплава $\text{PbCl}_2 - \text{KCl} - \text{PbO}$ [65]

Величина электрической проводимости для эвтектического расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ составляет $1,041 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 753 К и $1,36 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 853 К. При добавлении 1,6 моль. % оксида свинца в хлоридную систему $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ электропроводность расплава снижается до значений $1,00 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 723 К и $1,32 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при 853 К. Дальнейшее увеличение концентрации PbO в расплавленной смеси до 4,0 моль. % снижает значение электропроводности до $1,273 \text{ См}/(\text{м}\cdot 10^{-2})$ при температуре 853 К. Добавка 8,1 моль. % PbO при

температуре 853 К снижает электропроводность на 15 % по сравнению с расплавом $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ (50:50 мол. %).

На экспериментальных зависимостях $\ln \kappa$ от T в координатах « $\ln \kappa$ от $1/T$ » (рисунок 1.20) функции $\ln \kappa$ линейно убывают с ростом аргумента $1/T$.



Содержание PbO , мас %: 1 – 10,0; 2 – 5,0; 3 – 2,0; 4 – 0,0.

Рисунок 1.20 – Электропроводность расплава $\text{PbCl}_2 - \text{KCl} - \text{PbO}$

Процесс электропроводности каждого из расплавов характеризуется единым во всем температурном интервале значением энергии активации электропроводности. Найденные по тангенсу угла наклона, величины энергии активации удельной электропроводности $E_k = R \cdot \text{tg} \alpha$, приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Электропроводность и энергия активации электропроводности расплава $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ (1:1) с добавками PbO

| Содержание PbO , моль. % | $\kappa, \text{См}/(\text{м} \cdot 10^{-2})$ | | | $E_k, \text{кДж}/\text{моль}$ | Интервал температур, К |
|-----------------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------|
| | $T=753 \text{ К}$ | $T=803 \text{ К}$ | $T=853 \text{ К}$ | | |
| 1,6 | 1,002 | 1,160 | 1,321 | 14,1 | 728-853 |
| 4,0 | 0,934 | 1,101 | 1,273 | 16,5 | 748-853 |
| 8,1 | - | 1,013 | 1,194 | 18,8 | 803-873 |

Значения энергии активации электропроводности (E_k) расплавленных смесей ($\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$) – PbO возрастают с увеличением содержания оксида свинца в смеси хлоридов калия и свинца. Это говорит о структурных изменениях в оксидно-хлоридной системе в сторону образования более сложных ионных группировок, например, таких как $[\text{Cl}_2\text{Pb-O-PbCl}_2]^{2-}$, рассмотренных при исследовании мольного объема (реакция 1.12).

Для более детального изучения взаимодействия оксида свинца с хлоридным расплавом, транспортного механизма ионной проводимости оксидно-хлоридных расплавов, содержащих хлорид и оксид свинца, в качестве модельной системы выбрана хлоридная система CsCl-PbCl_2 . Ионные потенциалы калия ($7,3 \text{ нм}^{-1}$) и цезия ($6,0 \text{ нм}^{-1}$) близки по величине, и с большой долей вероятности можно ожидать подобного взаимодействия этих систем с оксидом свинца.

1.3 Термодинамические и физико-химические свойства системы CsCl-PbCl₂-PbO

Свойства и строение расплавленных смесей хлоридов цезия и свинца хорошо изучены различными методами [61,91, 96, 118]. Согласно [118], хлорид свинца плавится при 495 °С с поглощением тепла (31,4 кДж/моль). По данным термического анализа хлорид свинца образует с хлоридом цезия конгруэнтно плавящееся соединение CsPbCl₃, а в твердой фазе Cs₂PbCl₄ [91]. О прочности комплексных соединений в расплавленном состоянии можно судить по энтальпиям смешения. Для эквимольных соотношений смесей хлоридов некоторых двухвалентных металлов с хлоридом цезия найдены следующие величины энтальпий смешения, кДж/моль [96]: CoCl₂ – CsCl – 24,9; MnCl₂ – CsCl – 22,5; MgCl₂ – CsCl – 21,4 и PbCl₂ – CsCl – 9,4. Марков Б.Ф. [61] основываясь на термодинамических свойствах системы PbCl₂ – CsCl, определенных из экспериментальных данных, рассчитал стандартные термодинамические свойства образования комплексных соединений: CsPbCl₃ – $\Delta G^\circ = -21,94$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -1,25$ Дж/моль·К⁻¹, $\Delta H^\circ = -23,07$ кДж/моль; Cs₂PbCl₄ – $\Delta G^\circ = -31,60$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -3,81$ Дж/моль·К⁻¹, $\Delta H^\circ = -35,17$ кДж/моль [61].

Введение оксида свинца в двойную хлоридную асимметричную систему будет вызывать изменение в структуре расплава, образование ионных группировок смешанного оксидно-хлоридного состава, что непременно скажется на температуре ликвидуса и электропроводности расплавов.

1.3.1. Температура ликвидуса расплавов CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %), с добавками PbO

Температуру ликвидуса расплавов CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %), с добавками PbO измеряли тремя методами: термическим анализом по кривым охлаждения, измерения сопротивления расплавленной солевой смеси при охлаждении, дифференциальной сканирующей калориметрии [69-70, 119].

Вначале исследований измерили температуру плавления эвтектик CsCl–PbCl₂ (71,3-28,7 мол.%) и CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) без добавок оксида свинца. Температура точек перегиба составляют 476 ± 1 °С и 424 ± 1 °С, соответственно. Определенная нами температура плавления каждой эвтектики совпадает с литературными данными [120].

На следующем этапе исследований провели измерение температур первичной кристаллизации оксидно-хлоридных систем (CsCl–PbCl₂)–PbO. Температурные зависимости, полученные методом построения кривых охлаждения (рисунок 1.21, 1.22) и методом измерения сопротивления расплавленной солевой смеси при охлаждении (рисунок 1.23, 1.24), имеют ярко выраженные перегибы.

Результаты ДСК измерений для чисто хлоридных эвтектик и эвтектик с добавкой 10 мол. % оксида свинца, представлены на рисунках 1.25 и 1.26. Согласно ДСК измерениям эвтектика CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) начинает плавиться при 700 К (427 °С), а эвтектика состава CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %) при температуре 753 К (480 °С). Данные по температуре ликвидуса изученных систем, полученные термоанализом кривых охлаждения, методом измерения сопротивления расплавленной солевой смеси при охлаждении и методом ДСК хорошо согласуются между собой.

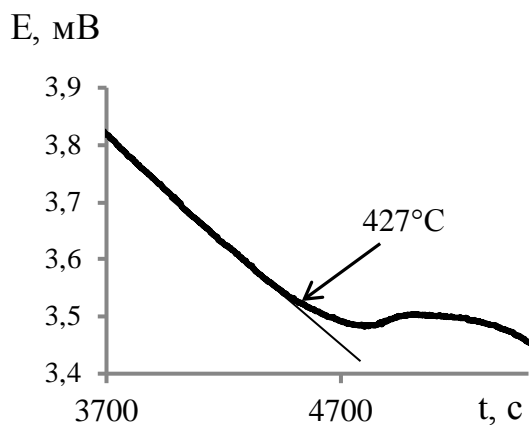


Рисунок 1.21 – Кривая охлаждения расплавов CsCl (18.3 мол %)-PbCl₂ (81.7 мол %) добавка 10 мол % PbO.

Метод термоанализа

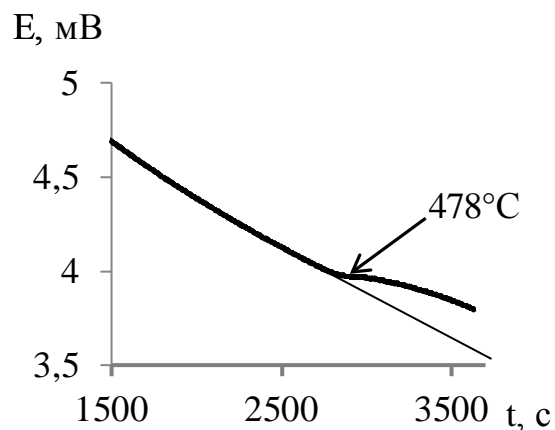


Рисунок 1.22 – Кривая охлаждения расплавов CsCl (71.3 мол %)-PbCl₂ (28.7 мол %) добавка 10 мол % PbO.

Метод термоанализа

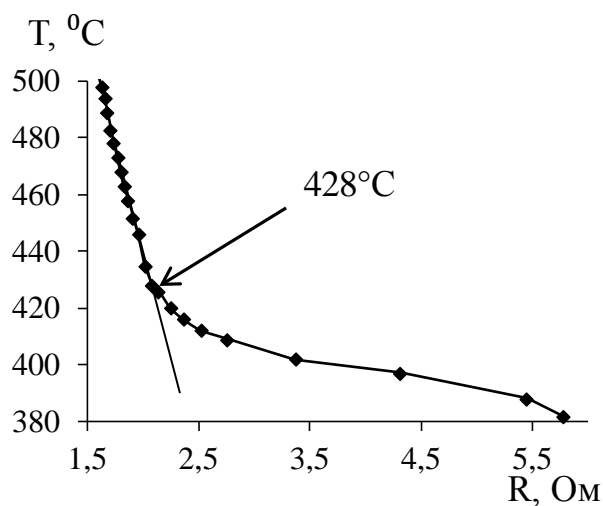


Рисунок 1.23 – Кривая охлаждения расплавов CsCl (18.3 мол %)-PbCl₂ (81.7 мол %) добавка 10 мол % PbO.

Метод измерения сопротивления.

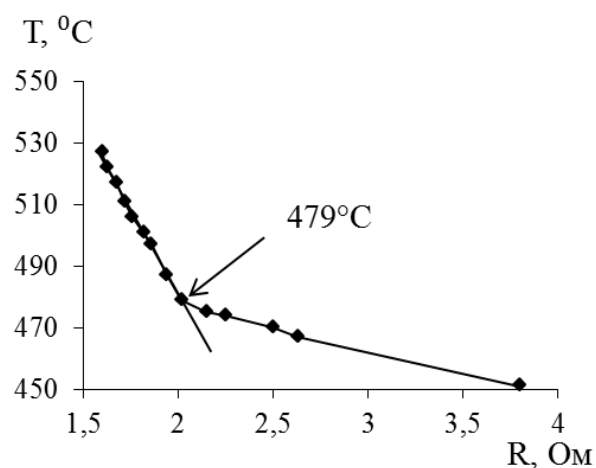
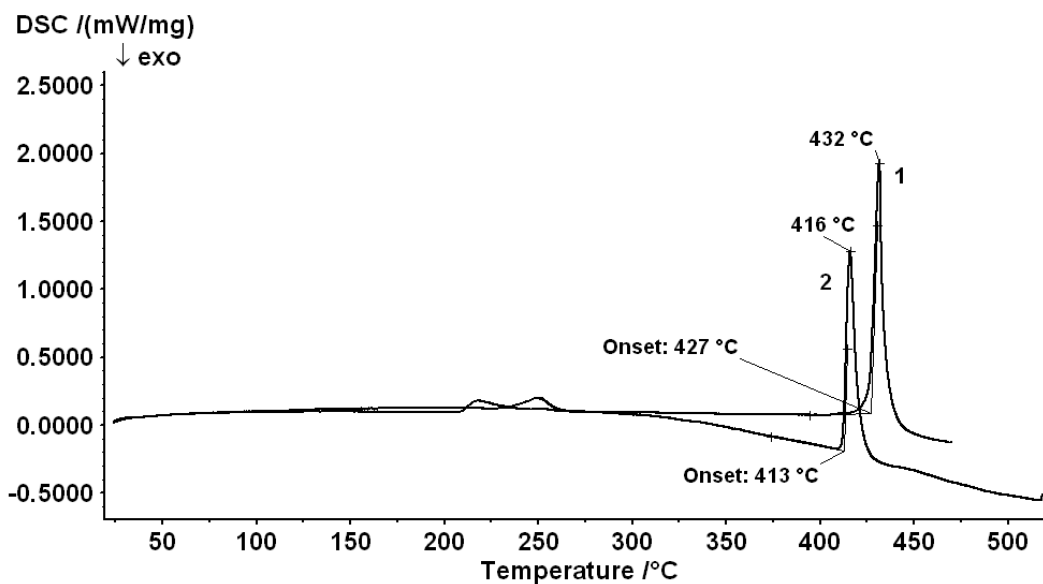


Рисунок 1.24 – Кривая охлаждения расплавов CsCl (71.3 мол %)-PbCl₂ (28.7 мол %) добавка 10 мол % PbO.

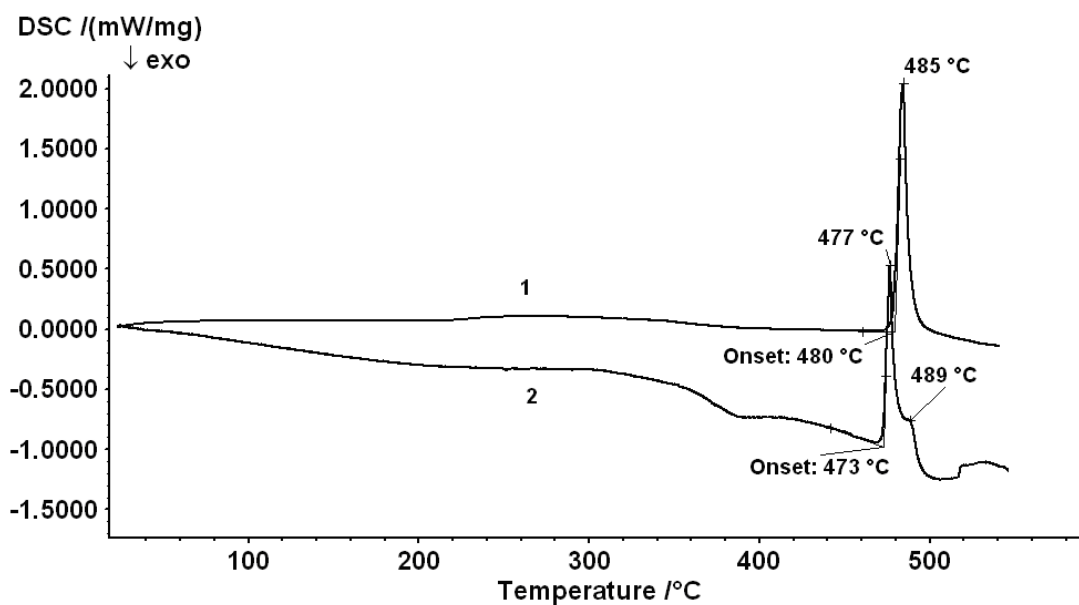
Метод измерения сопротивления.



1 – без добавки PbO;

2 – добавка 10 мол. % PbO.

Рисунок 1.25 – Результаты ДСК измерений эвтектики CsCl (18.3 мол %)–
PbCl₂ (81.7 мол %)



1 – без добавки PbO;

2 – добавка 10 мол. % PbO.

Рисунок 1.26 – Результаты ДСК измерений эвтектики CsCl (71.3 мол %)–
PbCl₂ (28.7 мол %)

Сведения о температурах ликвидуса изученных оксидно-хлоридных систем, полученные тремя независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Экспериментальные данные, полученные методом термоанализа кривых охлаждения по определению температуры первичной кристаллизации хлоридных эвтектик CsCl (18.3 мол %)–PbCl₂ (81.7 мол %) и CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %) с добавками PbO от 0,5 до 20 мол %, приведены в таблице 1.6.

По анализу результатов измерения температуры ликвидуса установлено, что добавка оксида свинца в расплав сначала незначительно уменьшает, а затем увеличивает температуру первичной кристаллизации. Минимальные значения температуры ликвидуса наблюдаются при концентрации PbO 5,0 мол % для системы CsCl (18.3 мол %)–PbCl₂ (81.7 мол %)–PbO и составляет 682±1 К и 1,5 мол % для CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %)–PbO и составляет 745±1 К.

Таблица 1.6 – Температура ликвидуса системы CsCl–PbCl₂–PbO

| CsCl (18.3 мол. %)–PbCl ₂ (81.7 мол. %) | | CsCl (71.3 мол. %)–PbCl ₂ (28.7 мол. %) | |
|--|------|--|------|
| PbO, моль. % | T, К | PbO, моль. % | T, К |
| 0 | 697 | 0,0 | 750 |
| 0,5 | 692 | 0,5 | 748 |
| 1,0 | 689 | 1,0 | 747 |
| 2,0 | 689 | 1,5 | 745 |
| 3,0 | 684 | 2,0 | 746 |
| 5,0 | 682 | 2,5 | 747 |
| 7,0 | 683 | 5,0 | 752 |
| 10,0 | 688 | 7,0 | 756 |
| 15,0 | 721 | 10,0 | 757 |
| 20,0 | 797 | 15,0 | 794 |
| | | 18,0 | 838 |
| | | 20,0 | 863 |

Части экспериментальных данных, соответствующих области увеличения температуры ликвидуса расплавленных смесей, аппроксимировали эмпирическими уравнениями следующего вида:

$$T_{\text{лик.}} = 716 - 1001N_{\text{PbO}} + 6991N_{\text{PbO}}^2, \quad R^2 = 0,99, \quad (1.13)$$

для системы CsCl (18.3 мол %)–PbCl₂ (81.7 мол %)–PbO;

$$(1.14)$$

$$T_{\text{лик.}} = 757 - 472N_{\text{PbO}} + 4966N_{\text{PbO}}^2, \quad R^2 = 0,99,$$

для системы CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %)–PbO,

где $T_{\text{лик}}$ – температура ликвидуса, N_{PbO} – концентрация PbO, выраженная в мольных долях.

Для уравнений 1. 13 и 1.14, первой твёрдой фазой при кристаллизации расплава будет наиболее тугоплавкая фаза PbO, либо его соединение с растворителем. Концентрация PbO в точках ликвидуса соответствует растворимости (S_{PbO}) оксида свинца в данной смеси растворителя. Температурные зависимости растворимости оксида свинца в двух эвтектических смесях хлоридов цезия и свинца приведены на рисунке 1.27 в координатах $\ln(S_{\text{PbO}}) - 1/T$. Зависимость логарифма растворимости свинца в хлоридном расплаве от обратной температуры описывается линейным уравнением:

$$\ln(S_{\text{PbO}}) = 3,44 - 3862,1/T, \quad R^2 = 0,97 \quad (1.15)$$

для системы CsCl (18.3 мол %)–PbCl₂ (81.7 мол %)–PbO;

$$\ln(S_{\text{PbO}}) = 3,09 - 4017,5/T, \quad R^2 = 0,93 \quad (1.16)$$

для системы CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %)–PbO

Уравнение 1.15, 1.16 действительны в области концентраций PbO до 20 мол. %.

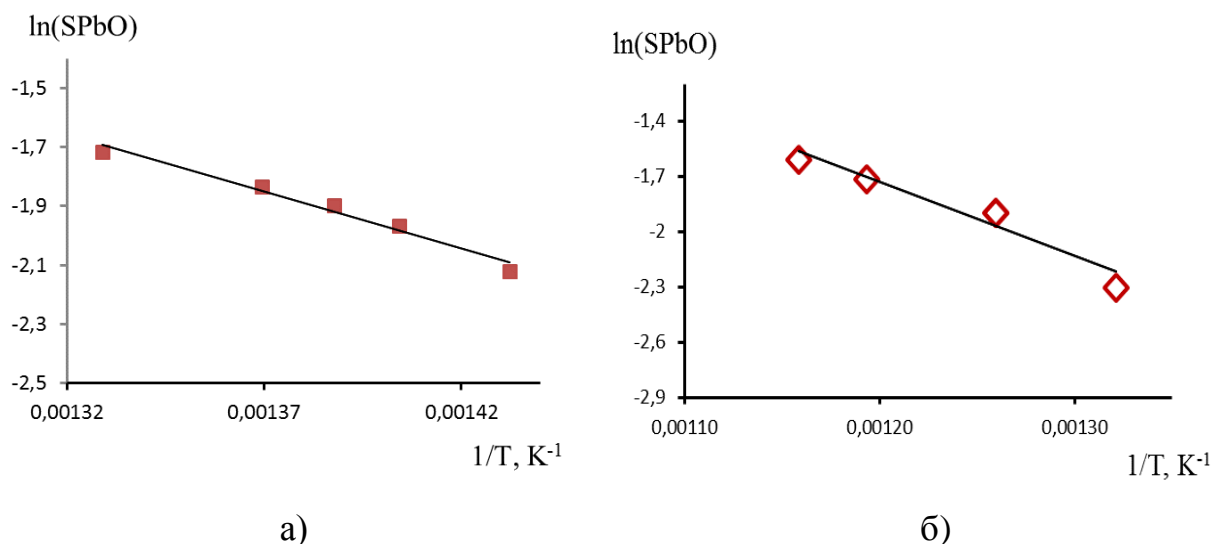


Рисунок – 1.27 Температурная зависимость растворимости оксида свинца в расплаве

а) – CsCl (71.3 мол %)–PbCl₂ (28.7 мол %)–PbO;

б) – CsCl (18.3 мол %)–PbCl₂ (81.7 мол %)–PbO.

1.3. 2. Термодинамические параметры растворения оксида свинца в расплавах CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %)

По значениям растворимости оценили термодинамические характеристики растворения, принимая допущение, что коэффициенты активности оксида свинца в изучаемом диапазоне концентраций PbO остаются постоянными. За стандартное состояние приняли переохлаждённый жидкий оксид свинца при данной температуре. Величины термодинамических характеристик рассчитали так же, как и для системы (KCl 50,0–PbCl₂ 50,0)–PbO. Термодинамические характеристики растворения оксида свинца в эвтектических смесях хлоридов цезия и свинца приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Термодинамические характеристики растворения PbO

| T, К | S _{PbO} , мол % | ΔG^{fusPbO} кДж/моль | $RT \ln(X^{LPbO})$ кДж/моль | $RT \ln(f^{LPbO})$ кДж/моль |
|--|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CsCl (71.3 мол %)–PbCl ₂ (28.7 мол %)–PbO | | | | |
| 757 | 10 | 8,290 | -14,485 | 6,195 |
| 863 | 20 | 6,530 | -11,542 | 5,012 |
| CsCl (18.3 мол %)–PbCl ₂ (81.7 мол %)–PbO | | | | |
| 688 | 10 | 11,662 | -13,167 | 1,505 |
| 797 | 20 | 8,924 | -10,661 | 1,737 |

Значение [$RT \ln(f^{LPbO})$] соответствует избыточному изменению энергии Гиббса при смешении жидкого переохлажденного оксида с расплавом растворителя. Как видно из данных, приведенных в таблице 1.7, эта величина имеет положительные значения, что указывает на протекание эндотермического процесса взаимодействия оксида свинца с растворителем, причем в расплавах, содержащих большее количество хлорида цезия процесс смешения сопровождается поглощением большего количества тепла. Близкие по значениям избыточные энергии Гиббса наблюдали при растворении оксида свинца в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца: $RT \ln(f^{LPbO}) = 4,697$ кДж/моль, при T=758 К. Отклонения от закона идеального поведения для растворов указывают на возможный химический механизм процесса растворения оксида свинца в хлоридных свинецсодержащих расплавах с образованием оксихлоридного соединения.

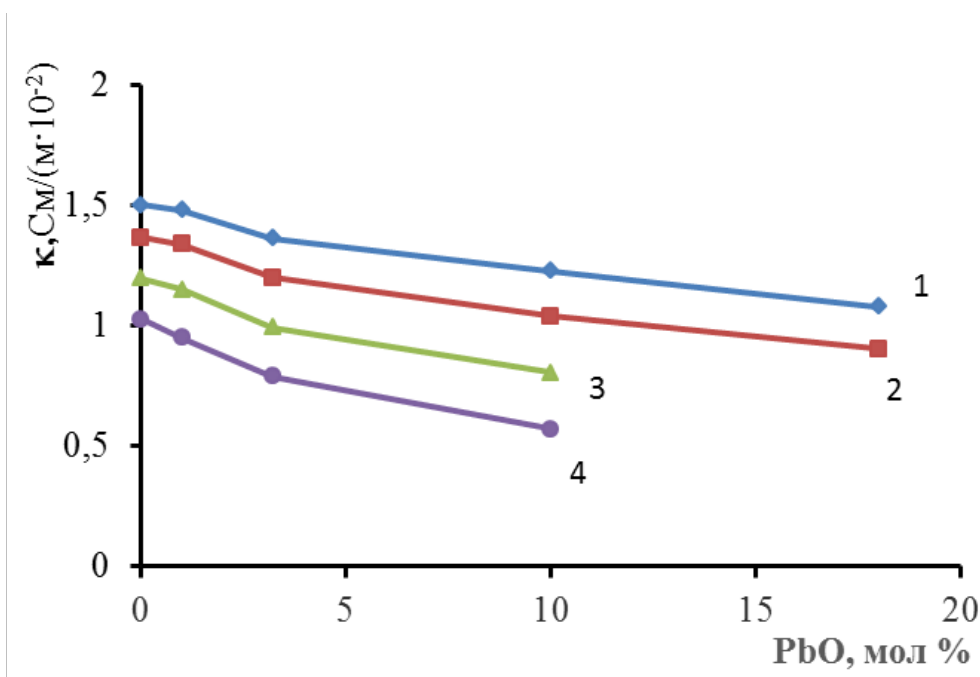
1.3.3. Электропроводность расплавов CsCl-PbCl₂-PbO

Измерения электропроводности проводили в следующих составах смесей хлоридов цезия и свинца: CsCl (18.3 мол%) – PbCl₂ (81.7 мол%) и CsCl (71.3 мол%) – PbCl₂ (28.7 мол%) с добавками PbO [83-85]. В этих системах, как было

установлено ранее (п. 1.3.1), наблюдаются значительные величины растворимости оксида свинца. Наряду с этим, в расплавленных смесях с катионом Cs^+ , характеризующимся малым ионным потенциалом и слабым противостоянием к поляризующим действиям катионов Pb^{2+} , возможно образование устойчивых комплексных ионных группировок, содержащих свинец.

1.3.3.1 Электропроводность расплава CsCl (18.3 мол. %)– PbCl_2 (81.7 мол.%)

Электропроводность системы CsCl (18.3 мол. %)– PbCl_2 (81.7 мол. %) с добавками оксида свинца от 0 до 18 мол % исследовали в ячейке с жидкометаллическими электродами в интервале температуры 723 – 863 К [83-85]. Результаты измерения электропроводности в виде концентрационных зависимостей представлены на рисунке 1.28.

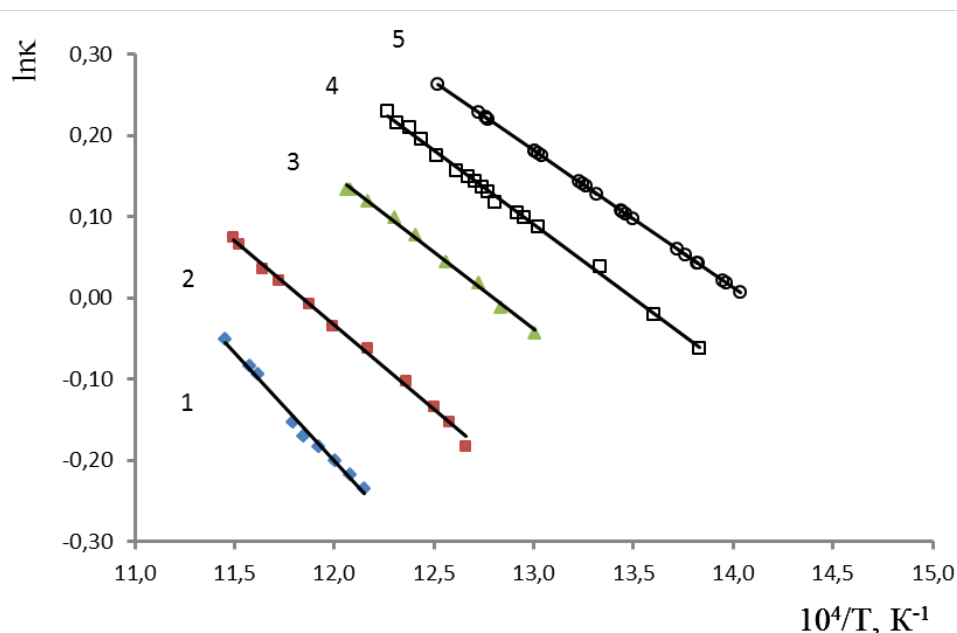


Температура, К: 1 – 863; 2 – 823; 3 – 773; 4 – 723.

Рисунок 1.28 – Электропроводность расплава CsCl (18.3 мол. %)– PbCl_2 (81.7 мол. %) – PbO

Измеренные величины электропроводности для эвтектического расплава CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) составляют 1,027 См/(м·10⁻²) при 723 К и 1,503 См/(м·10⁻²) при 863 К, что хорошо согласуется с литературными сведениями [73]. Добавка 3,2 мол % оксида свинца в данную хлоридную смесь понижает электропроводность расплава до значений 0,789 См/(м·10⁻²) при 723 К и 1,363 См/(м·10⁻²) при 863 К. Дальнейшее увеличение концентрации PbO в расплавленной смеси до 10 мол. % снижает значение электропроводности до 1,229 См/(м·10⁻²) при температуре 863 К. Добавка 18 мол. % PbO при температуре 863 К снижает электропроводность на 28 % по сравнению с расплавом CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %).

На экспериментальных зависимостях $\ln k$ от T в координатах « $\ln k$ от $1/T$ » (рисунок 1.29) функции $\ln k$ линейно убывают с ростом аргумента $1/T$. Наклон политейм проводимости, в данных координатах, для всех изученных составов не зависит от температуры.



Содержание PbO, мол. %: 1 – 18,0; 2 – 10,0; 3 – 3,2; 4 – 1,0; 5 – 0.

Рисунок 1.29 – Электропроводность расплава CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) – PbO

Найденные по тангенсу угла наклона, величины энергий активации удельной электропроводности $E_k = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$, приведены в таблице 1.8.

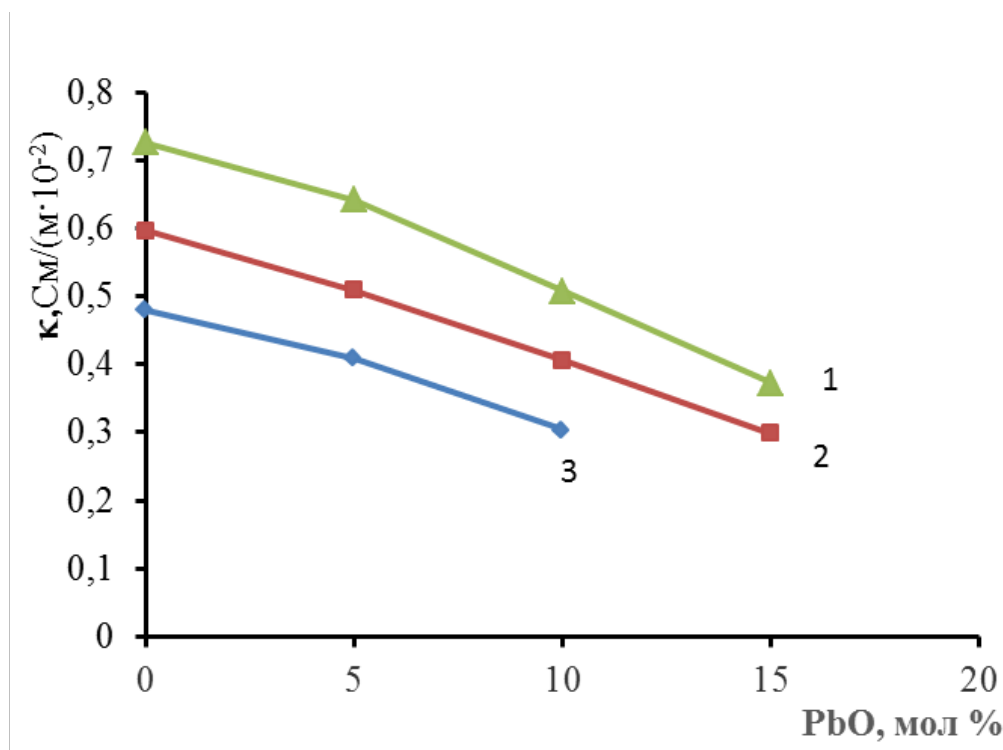
Таблица 1.8 – Электропроводность и энергия активации электропроводности CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) с добавками PbO

| Содержание PbO, мол. % | κ , См/(м·10 ⁻²) | | | E_k , кДж/моль | Интервал температур, К |
|------------------------|-------------------------------------|---------|---------|------------------|------------------------|
| | T=773 К | T=823 К | T=873 К | | |
| 1,0 | 1,104 | 1,285 | - | 15,2 | 723-838 |
| 3,2 | 0,977 | 1,127 | - | 15,7 | 769-829 |
| 10,0 | 0,769 | 0,940 | 1,180 | 17,3 | 790-873 |
| 18,0 | - | 0,791 | 0,950 | 22,2 | 813-873 |

Значения энергии активации электропроводности (E_k) в расплавленной системе CsCl (18.3 мол. %)–PbCl₂ (81.7 мол. %) – PbO возрастают с увеличением содержания оксида свинца. Такая же тенденция наблюдалась и в системе (PbCl₂ – KCl) – PbO. Это говорит об идентичных структурных изменениях в ионном расплаве.

1.3.3.2. Электропроводность расплава CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %)

Электропроводность системы CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %) с добавками оксида свинца от 0 до 15 мол. % исследовали в ячейке с жидкометаллическими электродами в интервале температуры 757 – 917 К [83-85]. Результаты измерения электропроводности в виде концентрационных зависимостей представлены на рисунке 1.30.

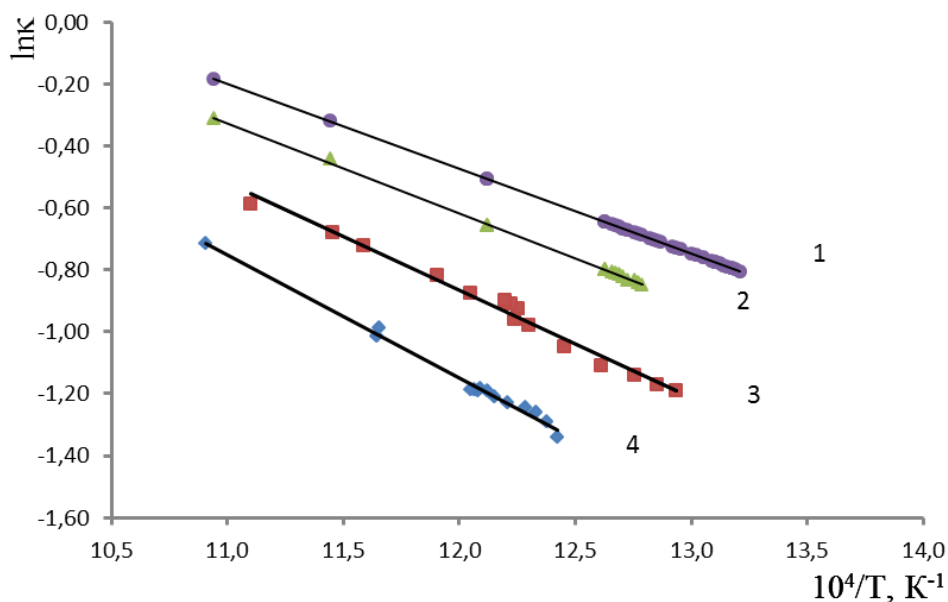


Температура, К: 1 – 873; 2 – 823; 3 – 773.

Рисунок 1.30 – Электропроводность расплава CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %) – PbO

Найденные значения электропроводности для эвтектического расплава CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %) равны 0,480 См/(м·10⁻²) при 773 К и 0,725 См/(м·10⁻²) при 873 К, что хорошо согласуется с литературными сведениями [73]. Добавка 5,0 мол % оксида свинца в данную хлоридную смесь понижает электропроводность расплава до значений 0,409 См/(м·10⁻²) при 773 К и 0,641 См/(м·10⁻²) при 873 К. Дальнейшее увеличение концентрации PbO в расплавленной смеси до 10 мол % снижает значение электропроводности до 0,507 См/(м·10⁻²) при температуре 873 К. Добавка 15 мол. % PbO при температуре 873 К снижает электропроводность на 48 % по сравнению с расплавом CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %).

На экспериментальных зависимостях κ от T в координатах « $\ln \kappa$ от $1/T$ » (рисунок 1.31) функции $\ln \kappa$ линейно убывают с ростом аргумента $1/T$.



Содержание PbO, мол. %: 1 – 0,0; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0.

Рисунок 1.31 – Электропроводность расплава CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %) – PbO

Найденные по тангенсу угла наклона, величины энергий активации удельной электропроводности $E_k = R \cdot \text{tg}\alpha$, приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Электропроводность и энергия активации электропроводности CsCl (71.3 мол. %)–PbCl₂ (28.7 мол. %) – PbO с добавками PbO

| Содержание PbO, мол% | κ , См/(м·10 ⁻²) | | | E_k , кДж/моль | Интервал температур, К |
|----------------------|-------------------------------------|---------|---------|------------------|------------------------|
| | T=773 К | T=823 К | T=873 К | | |
| 0,0 | 0,48 | 0,596 | 0,725 | 22,8 | 757-914 |
| 5,0 | 0,409 | 0,508 | 0,641 | 24,2 | 773-914 |
| 10,0 | 0,304 | 0,405 | 0,507 | 28,7 | 773-901 |
| 15,0 | - | 0,298 | 0,372 | 39,7 | 805-917 |

Расчитанные величины энергии активации электропроводности (E_k) расплавленной системы CsCl (18.3 мол. %) – PbCl₂ (81.7 мол. %) – PbO, практически в два раза превышают значения E_k , полученные для расплава PbCl₂

– KCl – PbO, в сравнимом температурном диапазоне и с одинаковым содержанием оксида свинца в расплавах. Подобное уменьшение энергии активации электропроводности при замене хлорида калия на хлорид цезия наблюдали при исследовании ионной проводимости их бинарных смесей с хлоридами редкоземельных металлов [121-126].

1.3.4. Влияние катионного состава на электропроводность оксидно-хлоридных расплавов

Чистые хлориды калия, цезия и свинца относят к хорошо проводящим ток ионным соединениям в расплавленном состоянии [73, 127]. Уменьшение проводимости с увеличением размера катиона свидетельствует о том, что перенос тока в расплавах осуществляют, главным образом, катионы. На практике отсутствует аддитивное изменение электропроводности в смесях хлоридных солей разного состава. В таблице 1.10 приведены данные электропроводности в оксидно-хлоридных системах с различным катионным составом.

Таблица 1.10 – Электропроводность расплавов KCl–PbCl₂–PbO и CsCl–PbCl₂–PbO, при температуре 823 К

| N | Состав расплава | κ, См/(м·10 ⁻²) | | |
|---|--|-----------------------------|-------|-------|
| | | PbO, мол. % | | |
| | | 1,0 | 5,0 | 10,0 |
| 1 | KCl (50 мол. %) – PbCl ₂ (50 мол.%) | 1,252 | 1,120 | 1,071 |
| 2 | CsCl (18.3 мол. %)–PbCl ₂ (81.7 мол. %) | 1,340 | 1,152 | 1,041 |
| 3 | CsCl (71.3 мол. %)–PbCl ₂ (28.7 мол. %) | 0,578 | 0,508 | 0,405 |

Экспериментальные данные показывают, что при содержании оксида свинца в расплаве 1,0 и 5,0 мол. % удельная электропроводность возрастает с ростом содержания Pb²⁺ и уменьшением катиона щелочного металла в расплавленной оксидно-хлоридной смеси. В расплавах с большим содержанием Cs⁺ (состав 3) электропроводность меньше, чем в расплавах с большим

содержанием Pb^{2+} (состав 2). Общая тенденция уменьшения электропроводности с увеличением оксида свинца в расплаве сохраняется для всех рассмотренных составов. Зафиксированные изменения электропроводности хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов связаны с особенностями их строения и могут быть объяснены изменением ионного состава электролита.

Для выяснения состава и строения ионных группировок, присутствующих в оксидно-хлоридном расплаве, методом регистрации рамановских спектров изучено *in situ* взаимодействие оксида свинца (II) и расплавленной хлоридной смеси $PbCl_2$ - $CsCl$.

1.4. Структура хлоридных и оксидно-хлоридных расплавов

1.4.1. Структура расплавленных хлоридных и оксидно-хлоридных солевых смесей. Литературный обзор

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов представляют собой ионную жидкость. Как правило, дальний порядок в расположении частиц в ионной жидкости отсутствует, но установлено локальное упорядочение – образование комплексов типа $\text{MX}_n^{(n-1)}$ ($n = 2 \div 6$) [128]. Время жизни этих комплексов около 10^{-13} с [129, 130]. В расплавах, содержащих хлориды двухвалентных металлов, в силу большего ионного потенциала катионов Me^{2+} по сравнению с катионами щелочных металлов, можно ожидать образование более долгоживущих ионных группировок, что должно найти свое отражение и в спектрах КРС таких солей. Действительно, имеется достаточно большой объем согласующихся между собой сведений, полученных разными (в том числе КРС - спектроскопией) методами, о структуре кристаллических и расплавленных BeCl_2 , MgCl_2 и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов [131 - 133]. Установлено, что расплав индивидуального хлорида бериллия состоит из прочных ионных группировок $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, образующих полимерные цепочки, а в смесях с хлоридами щелочных металлов образуется комплексный анион BeCl_3^- . Тетраэдрическая ионная группировка $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ обнаружена в расплаве индивидуального хлорида магния и его бинарных смесях с хлоридами щелочных металлов. Катионы свинца обладают высоким ионным потенциалом - $16,8 \text{ нм}^{-1}$. По данным работы [133], в рамановском спектре хлорида свинца при нормальных условиях присутствует интенсивная колебательная полоса в области 174 см^{-1} .

Рамановский спектр оксида свинца (II) представлен на рисунке 1.32.

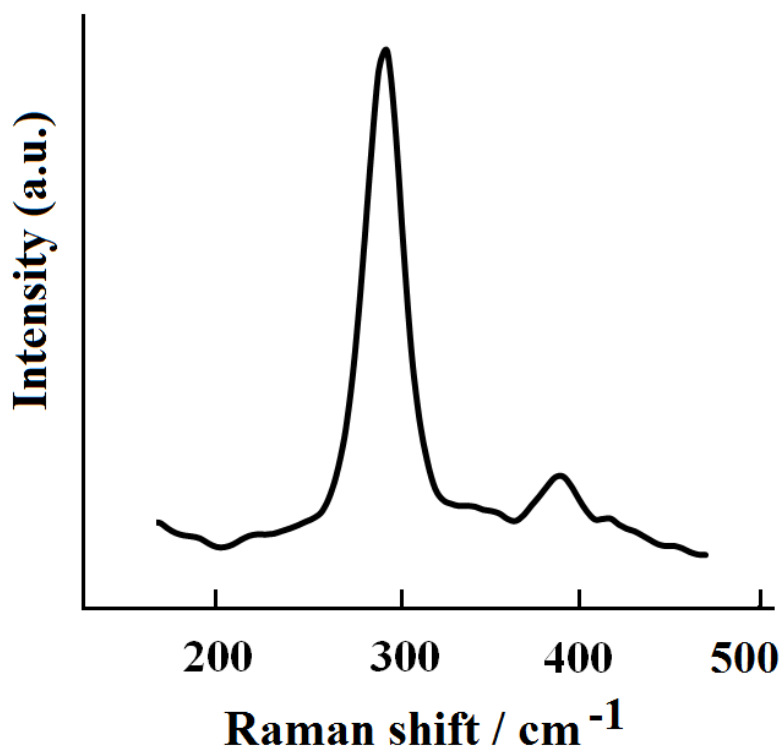


Рисунок 1.32 – Рамановский спектр PbO при 20 °С [40]

Положения колебательных полос (289, 385 и 414 cm^{-1}) отвечают орторомбической модификации PbO [134]. В спектре смеси $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ заданного эвтектического состава наблюдаются интенсивная колебательная полоса в области 199 cm^{-1} и широкая полоса слабой интенсивности в области 486 cm^{-1} , отвечающей спектру 2-го порядка [60, 135]. По данным Раман-спектроскопии [60] в расплавленных смесях хлоридов свинца и калия с высоким содержанием PbCl_2 (более 50 мол. %) преобладают координационные полиэдры типа $\text{Pb}_n\text{Cl}_{3n}^{n-}$, где $n \leq 4$.

В разбавленных по хлориду свинца расплавах зафиксирована интенсивная полоса с максимумом при 230 cm^{-1} , которую относят к симметричному валентному колебанию группировки PbCl_3^- симметрии C_{3v} [136].

Образование устойчивых форм силикатных и оксифторидных ионных групп наблюдали при растворении SiO_2 в оксидно-фторидном расплаве [137]. Эти исследования позволили определить механизм растворения SiO_2 в расплавах $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$. Растворение SiO_2 в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ сопровождается

образованием изолированных силикатных тетраэдров, оксифторидных групп кремния и тетрафторида газообразного кремния [137]. Девяткин и Каптай изучили физическое, химическое и электрохимическое поведение оксида бора и его соединений с оксидом алюминия в расплаве криолита. Установили пределы стабилизации расплава [138, 139].

Сведения о фазовых равновесиях и взаимодействии компонентов в хлоридных системах, содержащих оксид свинца (II) ограничены, относятся, в основном, к системе $\text{PbCl}_2 - \text{PbO}$. Фазовая диаграмма системы $\text{PbCl}_2 - \text{PbO}$ приведена Renaud, Poidatz и Chaix [140]. Позже Podsiadlo [90] показал, что в этой системе образуются три устойчивых химических соединения в зависимости от соотношения компонентов: $\text{Pb}_5\text{Cl}_2\text{O}_4$, $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ и $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{O}$.

Nacetoglu and Flengas [141] провели термодинамические расчеты активности компонентов и энтальпии смешения расплавленной системы $\text{PbCl}_2 - \text{PbO}$, которые показали значительные отрицательные отклонения от идеальных значений. Это было интерпретировано авторами как свидетельство взаимодействия между компонентами смеси и дало возможность предположить образование комплексных группировок смешанного оксихлоридного состава $(\text{Pb}_p\text{O}_q\text{Cl}_r)^{(2p-2q-2r)+}$.

В работе [142] зарегистрированы ИК- и КР-спектры $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ в диапазоне $50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Проведены расчеты кристаллической структуры и фононного спектра $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ используя приближение, состоящее в представлении молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей уравнения Хартри-Фока, а также в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов. Результаты расчетов позволили провести интерпретацию экспериментальных колебательных спектров. Оксихлорид свинца состава $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ имеет пространственную группу симметрии D_{2h}^{16} (Pnma) и содержит четыре формульные единицы в элементарной ячейке. Кристаллическая решетка $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ представлена на рисунке 1.33.

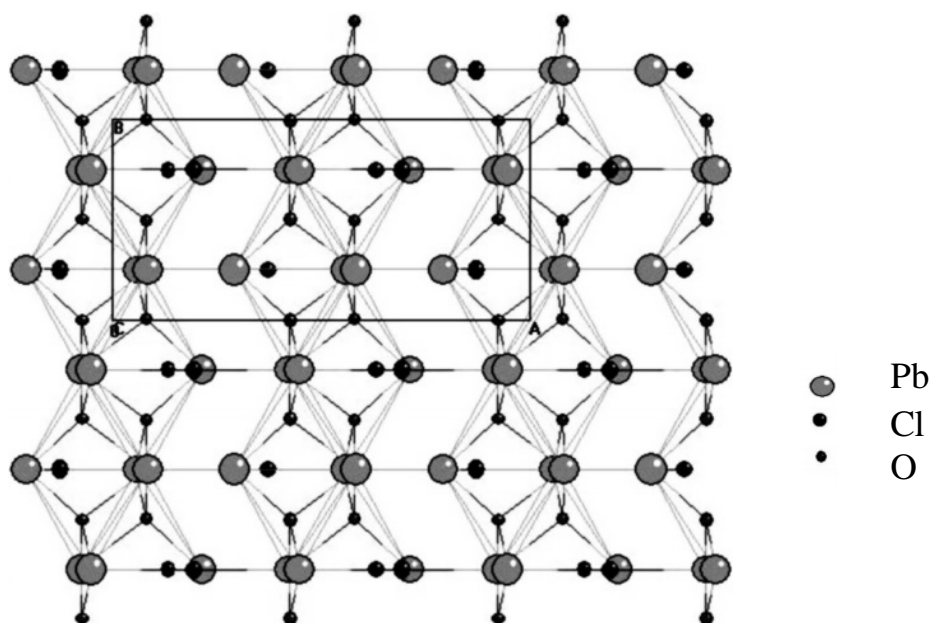


Рисунок 1.33 – Кристаллическая решетка $Pb_3O_2Cl_2$ [142]

Кристаллическая структура мендипита (рисунок 1.33) состоит из двойных цепочек $[O_2Pb_3]^{2+}$, образованных оксоцентрированными тетраэдрами OPb_4 , объединенными по общим ребрам. Между собой цепочки связываются через слабые связи Pb-Cl [143, 144]. Рамановский спектр оксихлорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$ приведен на рисунке 1.34. Авторы работы [145] предполагают, что наблюдаемые в рамановском спектре колебательные полосы относятся к колебаниям связи Pb – O в двойных цепочках, состоящих из группировок $[Pb_3O_2]$. На рисунке 1.35 приведена рентгенограмма оксихлорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$, температура плавления которого равна 695 ± 2 °C [90].

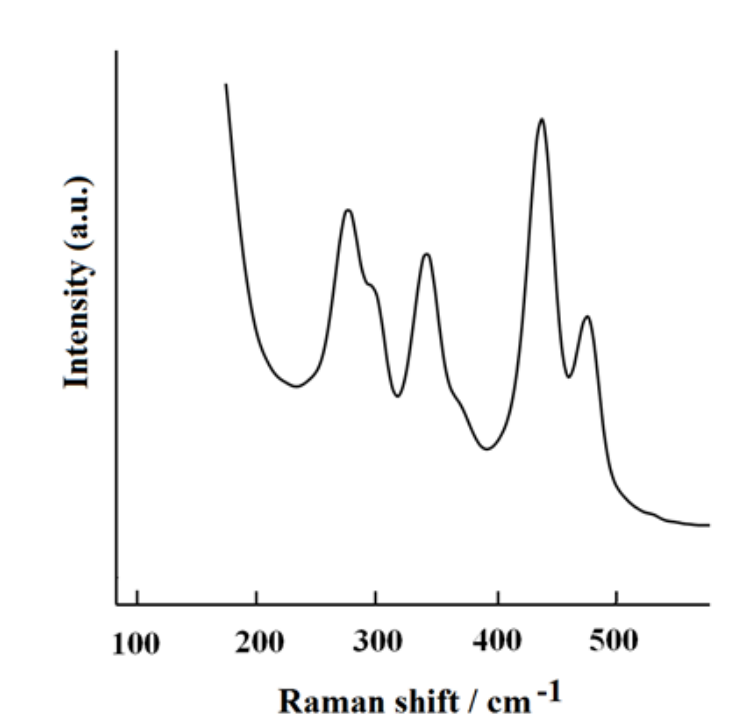


Рисунок 1.34 – Рамановский спектр кристаллического $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ при 20 °С [145]

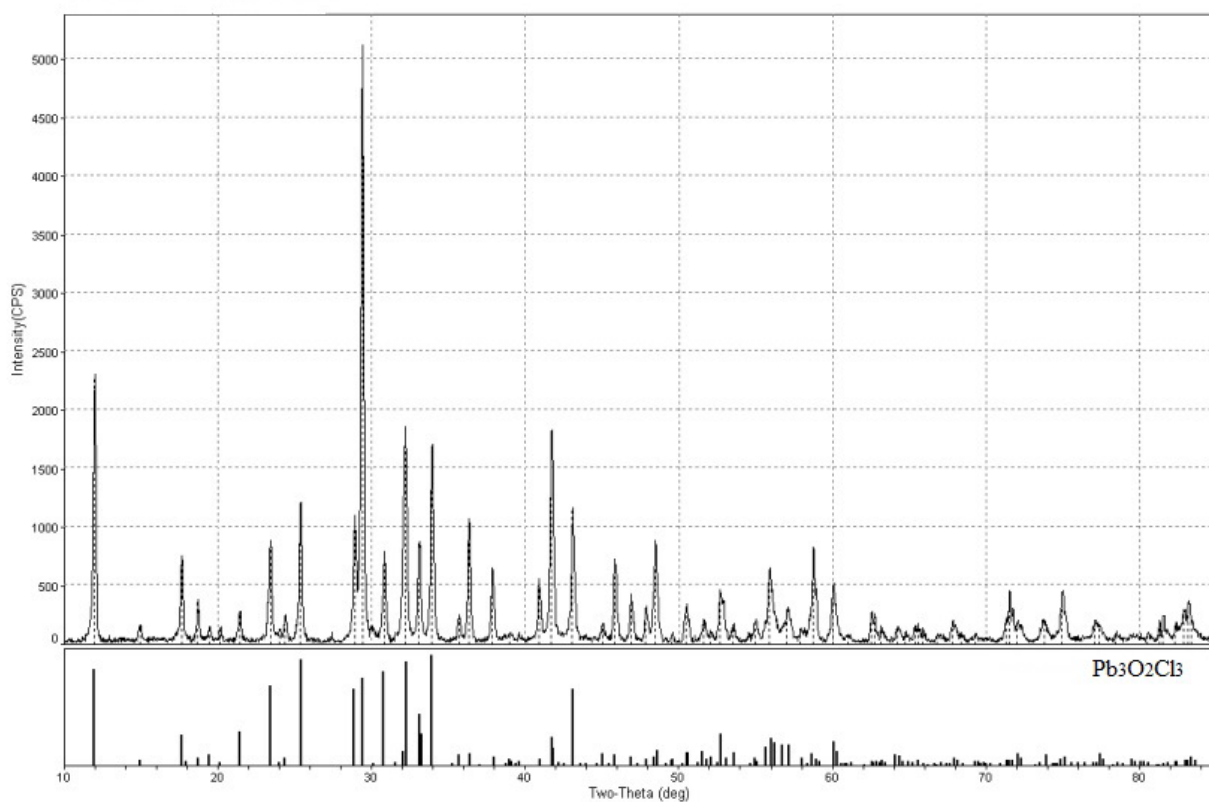


Рисунок 1.35 – РФА оксихлорида $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ [90]

1.4.2 Структура расплавленной системы CsCl-PbCl₂-PbO

В литературе отсутствуют сведения, полученные прямыми методами, чувствительными к структуре солевой смеси, о механизме взаимодействия PbO с хлоридными расплавами. Остается открытым вопрос о строении, составе и устойчивости образующихся ионных группировок в этих расплавленных солях.

В рамановском спектре хлорида свинца при нормальных условиях зафиксирована интенсивная колебательная полоса в области 174 см⁻¹, что согласуется с данными работы [132]. В рамановском спектре оксида свинца (II) на рисунке 1.36 положения колебательных полос (289, 385 и 414 см⁻¹) отвечают орторомбической модификации PbO [133].

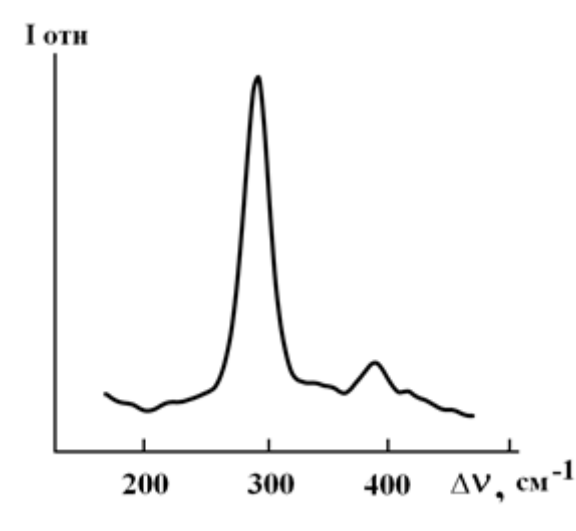
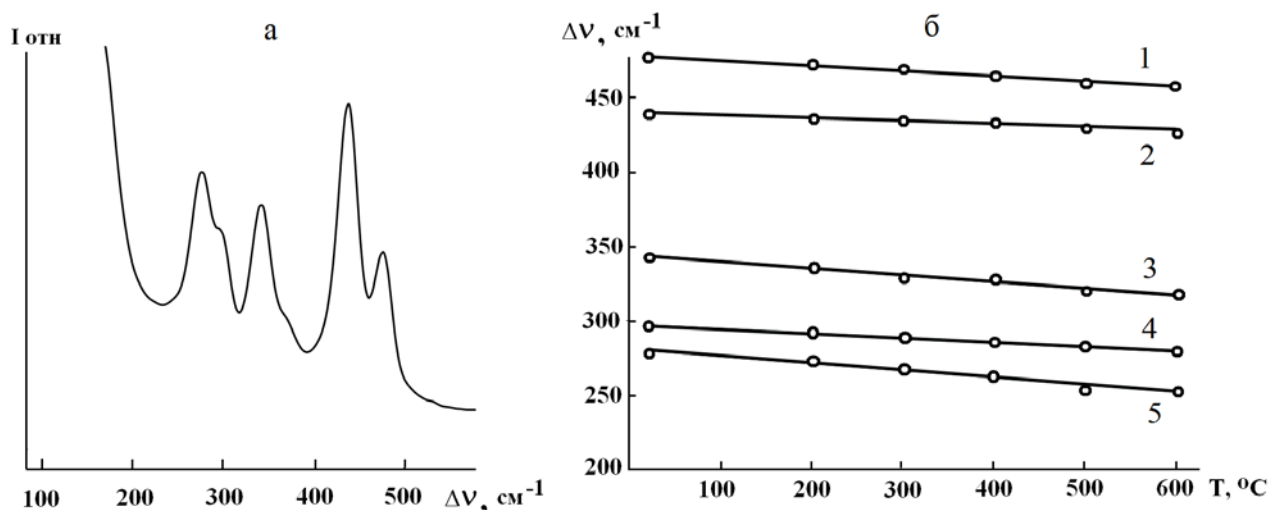


Рисунок 1.36 – Рамановские спектры PbO, 20 °C

В рамановском спектре синтезированного нами оксихлорида свинца Pb₃O₂Cl₂ при комнатной температуре (рисунок 1.37 а) положение наблюдаемых колебательных полос (275, 295, 340, 435, 474 см⁻¹) согласуются с соответствующими значениями в спектре природного минерала мандипита (оксихлорид свинца состава Pb₃O₂Cl₂) [145]. Зарегистрированы рамановские спектры оксихлорида свинца в температурном интервале от 20 до 600 °C. При повышении температуры (рисунок 1.37 б) колебательные частоты линейно

сдвигаются в область меньших значений, относительные интенсивности полос не меняются, появления новых полос не отмечено.



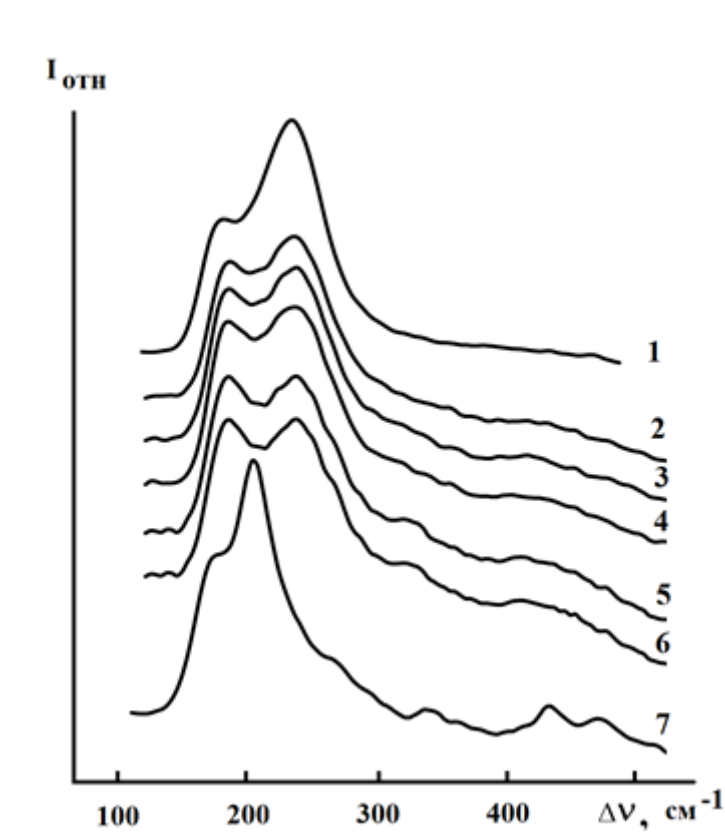
а) - 20 °С; б) - температурная зависимость положения колебательных полос $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ при 474 (1), 435 (2), 340 (3), 295 (4), 275 cm^{-1} (5)

Рисунок 1.37 – Рамановские спектры $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$.

Чтобы определить состав и строение ионных группировок, присутствующих в оксидно-хлоридном расплаве, были зарегистрированы рамановские спектры расплава эвтектик CsCl (71,3 моль%) – PbCl_2 (28,7 мол. %) с добавкой 12 мол % PbO и CsCl (18,3 мол %) – PbCl_2 (81,7 мол %) с добавкой PbO 18 моль%.

В спектрах расплава хлоридной смеси PbCl_2 - CsCl (28,7-71,3 мол. %) зафиксирована интенсивная полоса с максимумом при 230 cm^{-1} (рисунок 1.38, кривая 1), согласующаяся с данными работы [60], которую в разбавленных по хлориду свинца расплавах можно отнести к симметричному валентному колебанию группировки PbCl_3^- симметрии C_{3v} [60, 135].

При регистрации рамановских спектров хлоридного расплава с добавкой оксида свинца обнаружен ряд интересных закономерностей: 1) по мере выдержки хлоридного расплава в контакте с оксидом свинца интенсивность колебательной полосы при 230 cm^{-1} , отвечающей симметричному валентному



1 – без добавки PbO; 2 – с добавкой 12 мол. % PbO выдержка 5 мин.; 3 – с добавкой 12 мол. % PbO выдержка 15 мин.; 4 – с добавкой 12 мол. % PbO выдержка 20 мин.; 5 – с добавкой 12 мол. % PbO выдержка 30 мин.; 6 – с добавкой 12 мол. % PbO выдержка 40 мин.; 7 – застывшая оксидно-хлоридная смесь (20 °С) после 40-минутной выдержки при 510 °С.

Рисунок 1.38 – Рамановские спектры PbCl₂-CsCl (28,7-71,3 мол. %), 510 °С

колебанию группировки PbCl₃⁻, уменьшается по сравнению со спектром хлоридного расплава; 2) в области 430, 320 см⁻¹ появляются широкие полосы слабой интенсивности, а также плечи в области 285 и 256 см⁻¹, интенсивность которых постепенно возрастает. Наблюдаемые изменения в спектре оксидно-хлоридного расплава происходят относительно быстро (в течение 30 минут), затем спектральная картина стабилизируется.

В спектре застывшего расплава при комнатной температуре (рис. 1.38, кривая 7) отсутствуют колебательные полосы PbO (289, 385, 414 см⁻¹). Вместе с

тем отмечено появление полос, отвечающих фазе $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (270, 296, 334, 438, 477 cm^{-1}). На подтверждение фазы $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ указывают данные рентгенофазового анализа застывших плавов после проведения экспериментов по определению температуры ликвидуса (рисунок 1.39).

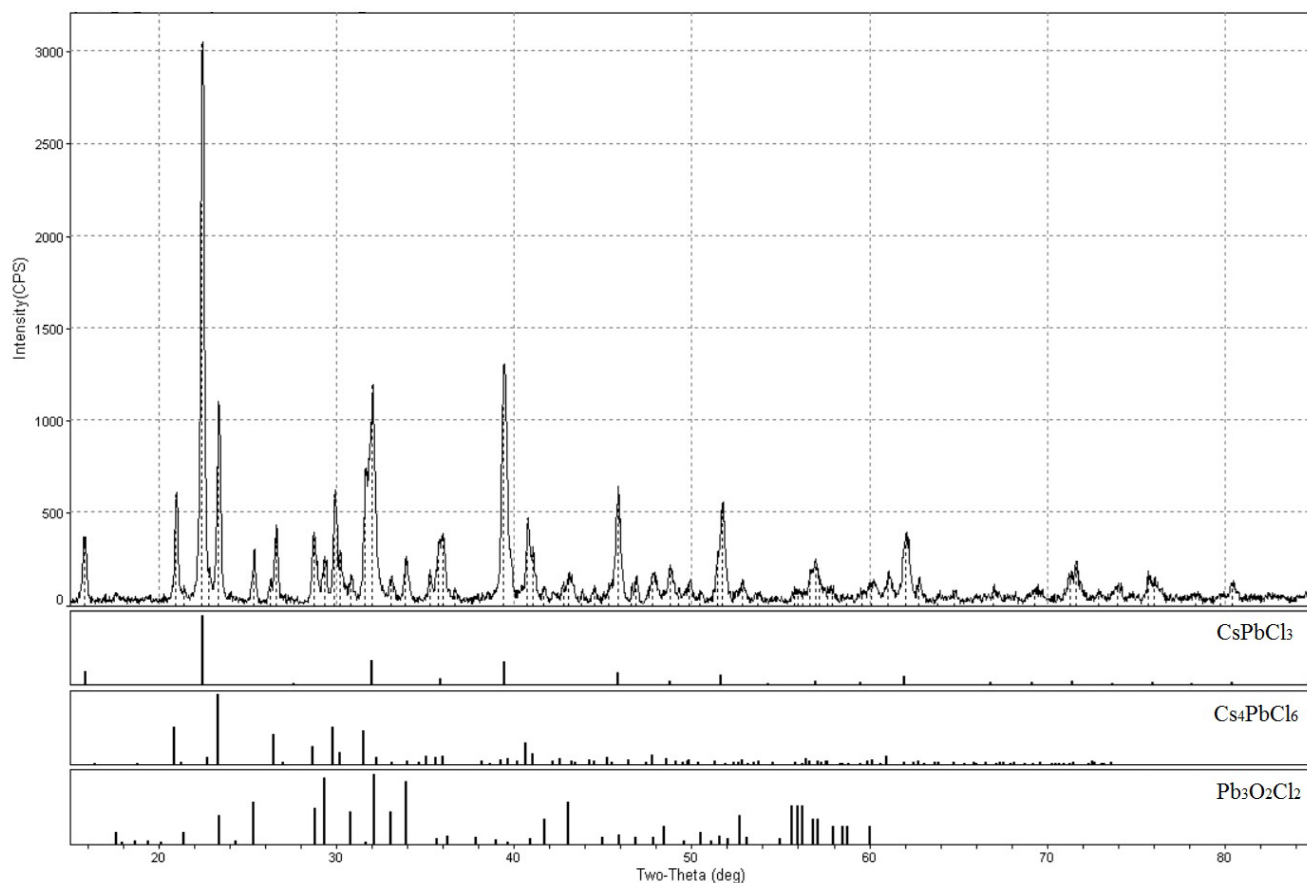
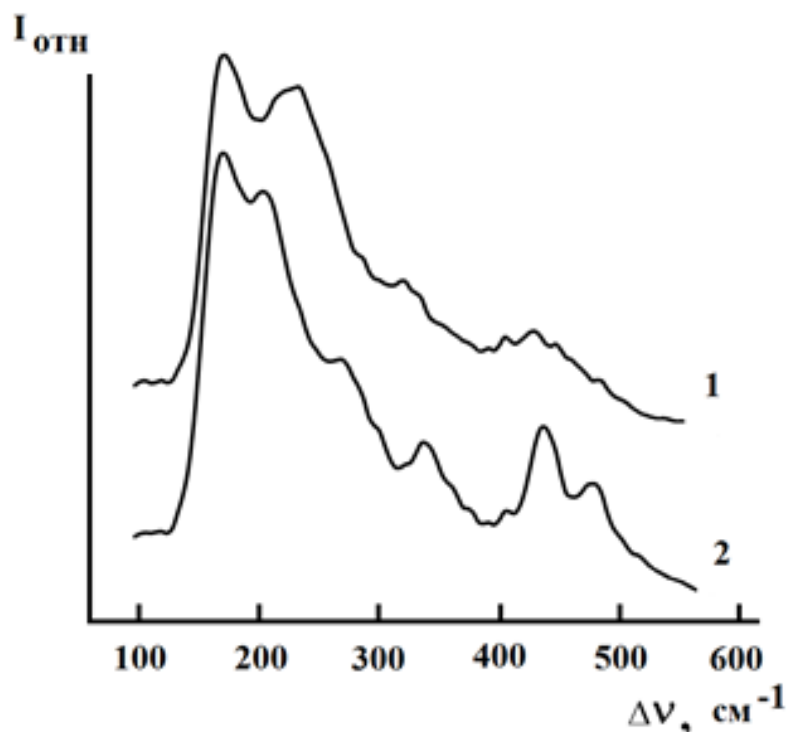


Рисунок 1.39 – Результаты РФА анализа застывшего плава после проведения эксперимента в расплаве CsCl-PbCl_2 с добавкой 12 мол. % PbO

При этом максимум наблюдаемой низкочастотной полосы, отвечающей колебанию связи $\text{Pb} - \text{Cl}$ (204 cm^{-1}), сдвинут в область больших волновых чисел по сравнению с положением колебательной полосы исходной хлоридной смеси (199 cm^{-1}), что свидетельствует об изменении ее первоначального состава.

Так как фаза оксихлорида $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ была обнаружена в застывшем плаве оксидно-хлоридной смеси, то представляло интерес зарегистрировать спектр

расплава хлоридной смеси с добавкой оксихлорида свинца и провести сравнительный анализ спектров свинецсодержащих хлоридных расплавов с добавками PbO и $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. На рисунке 1.40 (кривая 1) представлен рамановский спектр расплава $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ (28,7-71,3 мол. %) с добавкой 10 мол. % $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, в



1 – с добавкой 10 мол. % $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, 600 °С; 2 – застывшая смесь (20 °С)

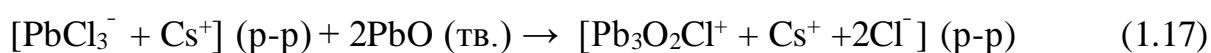
Рисунок 1.40 – Рамановские спектры расплава $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ (28,7-71,3 мол. %)

котором зафиксирована колебательная полоса в области 230 см^{-1} , отвечающая хлоридной группировке PbCl_3^- , а также полосы в области $427, 318\text{ см}^{-1}$ и плечи в области 283 и 257 см^{-1} , аналогичные наблюдаемым в расплаве с добавкой оксида свинца (рисунок 1.38, кривые 2-6). Спектр застывшей смеси $\text{PbCl}_2\text{-CsCl-Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (рис.1.40, кривая 2) аналогичен спектру застывшей смеси $\text{PbCl}_2\text{-CsCl-PbO}$ (рисунок 1.38, кривая 7). Анализ полученных спектроскопических результатов указывает на химический механизм растворения PbO в свинецсодержащих хлоридных расплавах. Действительно, уменьшение интенсивности колебательной полосы при 230 см^{-1} , отвечающей связи $\text{Pb} - \text{Cl}$ в комплексном

анионе PbCl_3^- , по мере выдержки расплава хлоридной смеси в контакте с оксидом свинца напрямую связано с уменьшением числа хлоридных группировок PbCl_3^- вследствие их разрушения в присутствии обладающих большим (по сравнению с анионом Cl^-) ионным потенциалом анионов O^{2-} . Появившиеся в спектре оксидно-хлоридного расплава новые колебательные полосы в области 430, 320, 285 и 256 см^{-1} (рисунок 1.38, кривые 2-6) аналогичны характеристическим колебаниям $\text{Pb} - \text{O}$ растворенного оксихлорида свинца $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (рисунок 1.40, кривая 1). Такое поведение колебательных частот можно объяснить присутствием в расплаве группировок, в состав которых входят ионы Pb^{2+} и O^{2-} , подобных по строению фрагментам кристаллической решетки оксихлорида $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$.

Исходя из спектральных данных, наиболее вероятно, что основу образующихся группировок составляют сложные катионы $\text{Pb}_3\text{O}_2^{2+}$ – подобные звеньям цепочечной структуры оксихлорида $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. Слабое контрполяризирующее действие катиона Cs^+ , не способного образовывать с анионами хлора прочных долгоживущих комплексных группировок, и относительно большой заряд сложного катиона $\text{Pb}_3\text{O}_2^{2+}$ приводят к локализации вблизи него анионов хлора и образованию ионных группировок $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ смешанного оксидно-хлоридного состава.

Таким образом, совокупность наблюдаемых изменений в колебательном спектре оксидно-хлоридного расплава подтверждает сделанные ранее предположения, при изучении температур ликвидуса, плотности и электропроводности о химическом механизме взаимодействия оксида свинца (II) с хлоридным расплавом и указывает на протекание в расплаве следующей реакции:



Увеличение времени выдержки хлоридного расплава в контакте с оксидом свинца приводит к увеличению числа оксихлоридных группировок, и, как

следствие, усилению интенсивности колебательных полос, относящихся к оксихлоридным ионам. Одновременно с этим уменьшается число хлоридных группировок PbCl_3^- , что приводит к уменьшению интенсивности соответствующих колебательных полос.

При понижении температуры расплава оксихлоридные группировки $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ формируют двойные цепочки, образуя твердую фазу оксихлорида свинца состава $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, что объясняет появление в спектре застывшего расплава колебательных полос этого соединения.

1.5. Выбор электролита для электрохимического рафинирования свинца

Основываясь на физико-химических характеристиках рассмотренных составов хлоридных расплавов, а также их смесей с оксидом свинца, можно выбрать состав электролита с оптимальными свойствами для проведения электрохимического рафинирования свинца [65, 70, 86, 94, 99]. Организация непрерывного процесса электрохимического рафинирования свинца предполагает периодическую загрузку сырья в анодное пространство электролизера. Содержащийся в сырье оксид свинца в процессе электрорафинирования будет накапливаться в электролите. Общей особенностью рассмотренных расплавов является достаточно значимая растворимость оксида свинца в смесях хлоридов щелочного металла и свинца, даже в составах, содержащих относительно небольшую концентрацию $PbCl_2$. Это значит, что все рассмотренные системы представляют потенциальный интерес для использования их в качестве электролитов в процессе электрохимического рафинирования свинца. С практической точки зрения, наиболее предпочтительна смесь на основе хлоридов калия и свинца. Принимая во внимание тот факт, что температура ликвидуса электролита должна быть на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже рабочей температуры процесса электролитического рафинирования ($500 - 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ [146, 147]), то растворимость оксида свинца в расплаве, рассчитанная по уравнению (1,2) для температуры 723 K и 753 K будет составлять $5,6$ и $8,8$ мол. %, соответственно. Свободная энергия смешения системы KCl (50 мол. %)– $PbCl_2$ (50 мол. %) с оксидом свинца характеризуется незначительными отклонениями от закона Рауля. По данным измерений температур ликвидуса, плотности, и электропроводности рассчитаны изменения этих величин в зависимости от содержания PbO в расплаве при температуре $773 - 803\text{ K}$.

В таблице 1.11 приведены свойства электролита для электрорафинирования свинца в зависимости от накопления оксида свинца в расплаве.

Таблица 1.11 – Свойства электролита для электрорафинирования свинца

| Содержание PbO, мол.% | T _{лик.} , | ρ, г/см ³ | | κ, См/(м·10 ⁻²) | |
|--------------------------|---------------------|----------------------|------|-----------------------------|------|
| | | Температура, К | | Температура, К | |
| | | 773 | 803 | 773 | 803 |
| 0,0 | 682 | 3,46 | 3,42 | 1,11 | 1,22 |
| 1,0 | 680 | 3,41 | 3,37 | 1,10 | 1,18 |
| 2,0 | 687 | 3,39 | 3,36 | 1,05 | 1,14 |
| 3,0 | 697 | 3,4 | 3,37 | 1,03 | 1,12 |
| 4,0 | 707 | 3,41 | 3,38 | 1,00 | 1,10 |
| 5,0 | 717 | 3,43 | 3,4 | 0,97 | 1,07 |
| 6,0 | 727 | 3,45 | 3,42 | 0,95 | 1,05 |
| 7,0 | 736 | 3,49 | 3,46 | 0,93 | 1,02 |

Из таблицы 1.11 видно, что в интервале рабочих температур при накоплении оксида свинца в расплаве до 7,0 мол. % электролит будет находиться в жидком состоянии, колебания плотности расплава не превысят 0,1 г/см³, а электропроводность незначительно уменьшится с 1,22 до 1,02 См/(м·10⁻²). Следовательно, в расплаве KCl-PbCl₂ возможно организовать процесс электрохимического рафинирования свинца в течении длительного времени с сохранением его физико-химических свойств.

Исходя из приведенных выше доводов, в качестве электролита для проведения электрохимического рафинирования черного свинца рекомендована эквимольная смесь KCl-PbCl₂.

1.6. Выводы к главе 1

1. Измерена температура ликвидуса расплавленных смесей KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)-PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %), с содержанием PbO от 0 до 20 мол. %.

2. Получены зависимости температуры ликвидуса смешанных хлоридно-оксидных расплавов от состава электролита. Приведены эмпирические уравнения зависимости температуры ликвидуса от состава расплава.

3. Определены термодинамические характеристики процесса растворения оксида свинца в расплавах KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)-PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)-PbCl₂ (28.7 мол. %).

4. Избыточные изменения энергии Гиббса при смешении жидкого переохлажденного оксида с расплавом растворителя имеют положительные значения, что указывает на протекание эндотермического процесса взаимодействия оксида свинца с растворителем, причем в расплавах, содержащих большее количество хлорида цезия процесс смешения сопровождается поглощением большего количества тепла.

5. Измерена плотность эквимольной смеси хлоридов калия и свинца с добавками оксида свинца от 0 до 8,1 мол. % в интервале температур от 733 до 923 К. С увеличением температуры плотность хлоридно-оксидного расплава уменьшается.

6. Разработана методика измерения электропроводности хлоридно-оксидных расплавов, заключающаяся в непрерывном измерении импеданса ячейки с жидкометаллическими свинцовыми электродами после введения в расплав оксида свинца, с учетом температурной зависимости константы, что позволило проводить более точные измерения электропроводности в широком интервале температур.

7. Получены политермы электропроводности в расплавах KCl (50 мол. %)-PbCl₂ (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)-PbCl₂ (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %).

%)– PbCl_2 (28.7 мол. %), с содержанием PbO от 0 до 20 мол. % в интервале температур от 764 до 917 К.

8. Замена катионов Cs^+ в изученных хлоридно-оксидных расплавах на катионы K^+ приводит к заметному росту электропроводности при содержании 10 мол. % оксида свинца. Рассчитанные величины энергии активации электропроводности (E_k) возрастают с увеличением содержания оксида свинца во всех рассмотренных расплавах.

9. Впервые исследовано изменение структуры в процессе взаимодействия оксида свинца с расплавленными системами хлоридов цезия и свинца. Показано, что основу образующихся группировок составляют сложные катионы $\text{Pb}_3\text{O}_2^{2+}$ – подобные звеньям цепочечной структуры оксихлорида $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$. Относительно большой заряд сложного катиона $\text{Pb}_3\text{O}_2^{2+}$ приводит к локализации вблизи него анионов хлора и образованию ионных группировок $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ смешанного оксидно-хлоридного состава.

10. На основании проведенных исследований выполнена систематизация результатов свойств оксидно-хлоридных расплавов с разным катионом и обоснован состав электролита для проведения электрохимического рафинирования свинца.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В главе приведены результаты исследований термодинамических свойств тройных сплавов Pb-Sb-Bi, анодного растворения сплавов свинца с сурьмой и висмутом, показаны возможности электрохимического получения марочного свинца в расплаве солевой смеси хлоридов калия и свинца из тройных сплавов Pb-Sb-Bi.

2.1. Исследование жидких сплавов системы Pb-Sb-Bi

Изучению термодинамических свойств двойных и тройных жидких металлических систем уделяется особое внимание. Повышенный интерес отводится и к сплавам, содержащим свинец. Систематические исследования в этом направлении проводятся в России, Японии, Хорватии, США, Франции, Китае и др. В 1952 году Карл Вагнер в своей книге «Термодинамика сплавов» [148] изложил основы термодинамической и статистической теории металлических растворов. Наряду с основными принципами термодинамики сплавов, в ней приводится много экспериментального материала о конкретных металлических системах. В частности, имеются сведения о термодинамических свойствах двойных систем свинца с Al, Cd, Ce, Er, In, K, Mg, Na, Li, Ni, Ag, Au, Bi, Hg, Sb, Sn, Tl, Te, Zn, Ba, Cu и тройных систем, включающих свинец: Al-Pb-Bi, Al-Pb-Ag, Cd-Pb-Bi, K-Pb-Cd, K-Na-Pb, Cd-Pb-Sn, Mg-Pb-Bi, Na-Cd-Pb, Na-Hg-Pb, Na-Tl-Pb, Tl-Pb-Bi, Zn-Pb-Bi, Zn-Pb-Cd, Zn-Pb-Sn, Zn-Pb-Ag. К настоящему времени этот список существенно расширился.

Основным экспериментальным методом получения данных о термодинамических характеристиках жидких сплавов является метод измерения электродвижущих сил концентрационных гальванических элементов. В середине прошлого столетия использование неводных электролитов для изучения гальванических элементов считалось малоизвестной техникой [149]. Впоследствии метод измерения электродвижущих сил для определения

термодинамических свойств сплавов получил широкое развитие и с успехом применяется в настоящее время [150-153].

Данные по термодинамическим свойствам тройного сплава Pb-Sb-Bi помогут в определении режимов технологических процессов в области получения чистого свинца и сплавов Pb-Bi определённого состава, применяемых в качестве жидкометаллических теплоносителей [154-156]. Для понимания характера взаимодействия компонентов в сплаве представляет интерес зависимость активности свинца от температуры в различных по составу тройных сплавах свинца с сурьмой и висмутом. Изучение термодинамических свойств двойных сплавов проведено многими авторами Pb-Sb [20-23,157], наши работы [158-162], Pb-Bi [24-25,163,164], наши работы [165-171], Sb-Bi [26-29,172] и получены надежные данные по этим граничным случаям тройной системы Pb-Sb-Bi. Сплав Pb-Sb – это простая эвтектическая система ($T_{пл.} = 524 \text{ K}$, 11,1 мас. % Sb) [173]. Отрицательные отклонения от закона Рауля для свинца в системе Pb-Sb наблюдаются при мольной доле свинца от 0.1 до 0.7. При более высоком содержании свинца его коэффициент активности близок к единице. Для сурьмы в сплаве Pb-Sb отрицательные отклонения от закона Рауля сохраняются во всем интервале исследуемых концентраций [158-162]. На диаграмме состояния сплава Pb-Bi имеется область образования неустойчивого химического соединения, которое образуется при 457 K и распадается при 227 K. Между данным соединением и Bi кристаллизуется эвтектика при температуре 398 K и содержании 56 мол. % висмута [174]. Система Pb-Bi проявляет небольшие отрицательные отклонения от закона Рауля с симметричным ходом термодинамических функций, экстремум наблюдается при мольной доле свинца 0.5 [165-171]. Система Sb-Bi представляет собой раствор с неограниченной взаимной растворимостью компонентов как в жидкой фазе, так и в твердом состоянии [175]. Для сурьмы в сплаве Sb-Bi наблюдали как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля, в то время как для висмута – небольшие положительные отклонения проявляются во всем диапазоне концентраций [26]. В работе [176] с использованием метода CALPHAD путем

оптимизации экспериментальных данных и термодимических свойств граничных систем проведена оценка линий ликвидуса и солидуса тройных и четверных систем, включающих в себя элементы Pb, Bi, Sn, Sb, Cu, Ag и Zn. На рисунке 2.1 приведена фазовая диаграмма системы Bi-Pb-Sb.

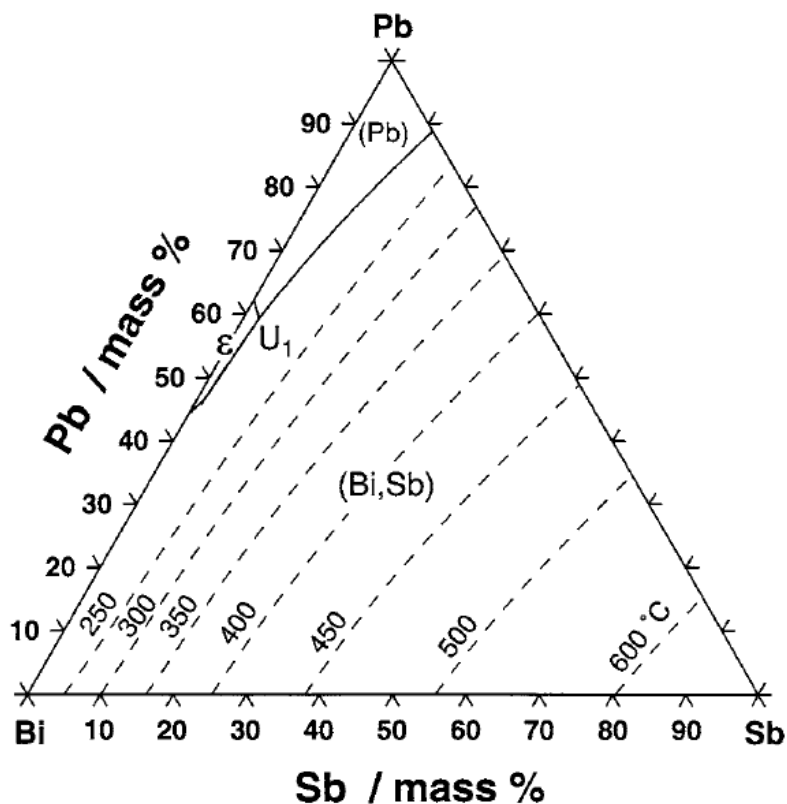


Рисунок 2.1 – Расчетный ликвидус системы Bi-Pb-Sb.

В работе [30] учеными из Франции и Кот-д'Ивуара методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы два разреза тройной системы Bi-Pb-Sb, первый, $X_{\text{Bi}}: X_{\text{Pb}} = 2:3$, второй $X_{\text{Bi}}: X_{\text{Pb}} = 0,6$ в мольных отношениях. Простая фазовая диаграмма Bi-Pb-Sb включает три твердые фазы. При $T = (445,2 \pm 0,5)$ К обнаружена перитектическая реакция и выделена ее область на изотермическом разрезе (рисунок 2.2).

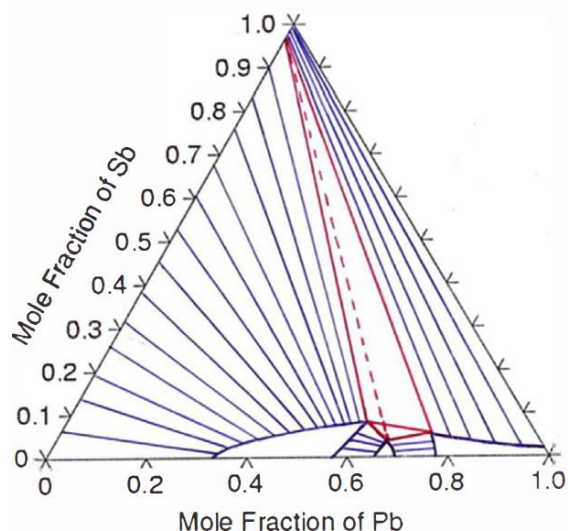


Рисунок 2.2 – Изотермическое сечение при $T = 445,3 \text{ K}$

Изотермический разрез показывает инвариантный четырехугольник $\text{Rhomb} + \text{E} = \text{L} + (\text{Pb})$.

В работе [29] калориметрическим методом изучен разрез жидкометаллической системы Pb-Bi-Sb по эвтектическому составу $\text{PbBi}_{(\text{эвт.})}$ (0,44 – 0,56 мол.%). Интегральная избыточная энергия Гиббса системы $\text{Sb-PbBi}_{(\text{эвт.})}$ рассчитана с использованием температурных зависимостей энтальпий девяти образцов. Полученные результаты говорят о небольших отрицательных отклонениях от закона Рауля для средних и малых концентраций сурьмы в сплаве. В области больших концентраций наблюдаются незначительные положительные отклонения от идеального поведения (рисунок 2.3).

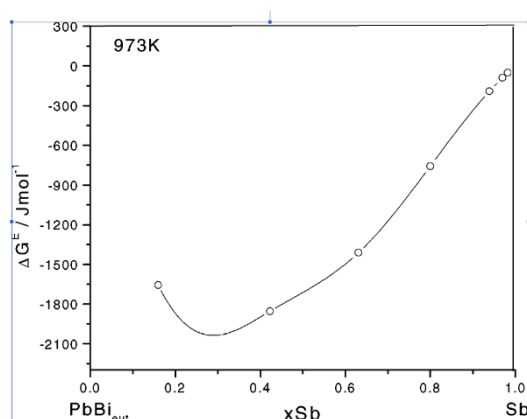
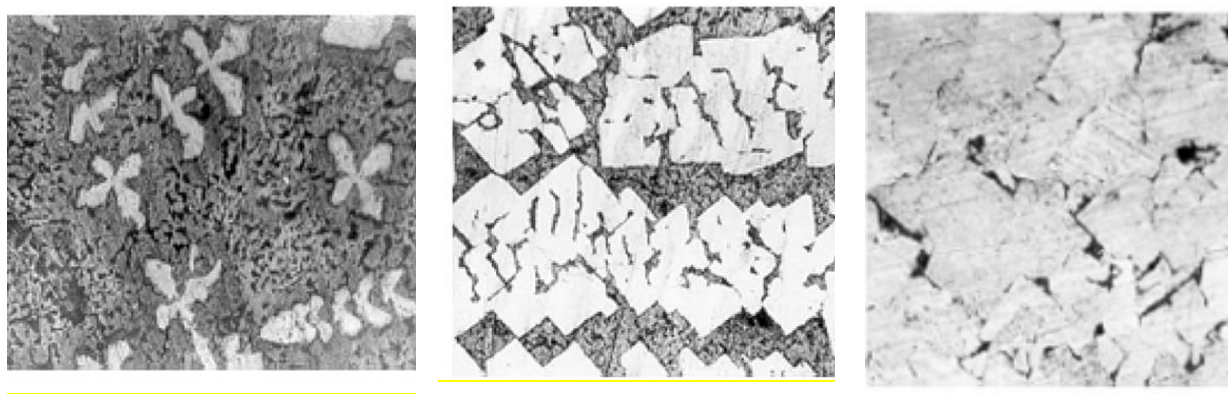


Рисунок 2.3 – Зависимость интегральной избыточной энергии Гиббса от состава системы $\text{Sb-PbBi}_{(\text{эвт.})}$ [29]

По микроструктурному анализу (рисунок 2.4) исследуемых образцов установлено, что при малых концентрациях сурьмы проявляется первичное затвердевание единичных кристаллов сурьмы, окруженных эвтектикой ($\alpha + \epsilon$). Увеличение молярного содержания сурьмы приводит к возрастанию числа первичных кристаллов с правильными геометрическими формами. Для образцов с самым высоким содержанием сурьмы, структура состоит из кристаллической сурьмы, окруженной промежуточными фазами.



а)

б)

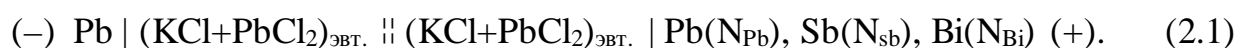
в)

(а) Sb – 16 мол. %; (б) Sb – 63 мол. %; (в) Sb – 94 мол. %.

Рисунок 2.4 – Микрофотографии сплавов Sb-PbBi_(эвт.)

Других сведений об исследованиях термодинамических свойств тройной системы Bi-Pb-Sb в литературе не обнаружено.

В настоящей работе термодинамические свойства жидких сплавов системы Pb-Sb-Bi исследовали экспериментально [177-181] методом измерения электродвижущих сил концентрационных цепей:



Равновесные потенциалы цепи (2.1) измеряли в интервале температуры 730 – 900 К. Известны работы [182-185], в которых при исследовании тройных металлических систем принимают, что система состоит из двух составляющих, -

концентрация одного металла изменяется по отношению к фиксированному сплаву двух других металлов. Так, определены термодинамические свойства систем Sn-AuBi [182], Sn-AuCu [183], Bi-GaSb [184]; Pb-BiIn [185]. В нашем случае изучены сплавы составов, относящихся к проекциям концентрационного треугольника со следующими соотношениями $N_{Sb} : N_{Bi}$, равными 3, 1, 1/3. В исследуемом интервале температур все сплавы находятся в жидком состоянии. Для приготовления сплавов использовали сурьму марки Су0, висмут марки Ви0 и свинец С1. Состав сплавов приведен в таблице 2.1.

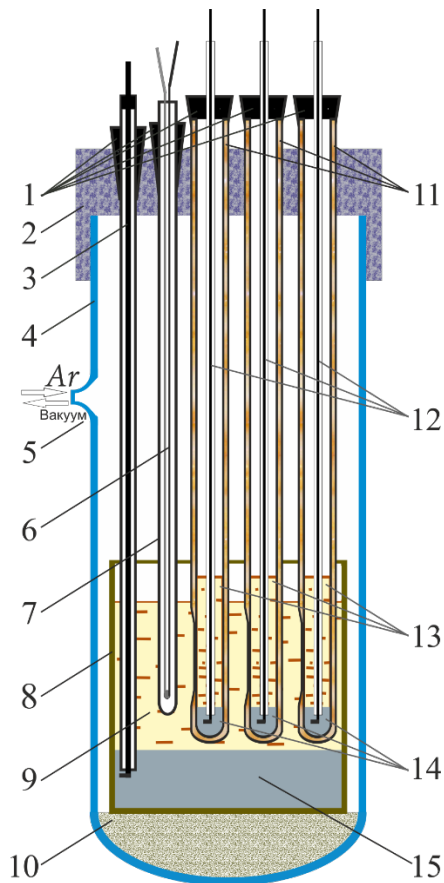
Таблица 2.1 – Содержание сплавов, м.д.

| $N_{Sb} : N_{Bi} = 1/3$ | | | $N_{Sb} : N_{Bi} = 1$ | | | $N_{Sb} : N_{Bi} = 3$ | | |
|-------------------------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| Pb | Sb | Bi | Pb | Sb | Bi | Pb | Sb | Bi |
| 0,87 | 0.10 | 0.03 | 0,64 | 0.18 | 0.18 | 0,69 | 0.08 | 0.23 |
| 0,70 | 0.22 | 0.08 | 0,54 | 0.23 | 0.23 | 0,52 | 0.12 | 0.36 |
| 0,61 | 0.29 | 0.10 | 0,45 | 0.28 | 0.28 | 0,51 | 0.12 | 0.37 |
| 0,52 | 0.36 | 0.12 | 0,35 | 0.33 | 0.33 | 0,33 | 0.17 | 0.50 |
| 0,15 | 0.64 | 0.21 | 0,24 | 0.38 | 0.38 | 0,32 | 0.17 | 0.51 |
| 0,12 | 0.66 | 0.22 | 0,17 | 0.42 | 0.42 | 0,15 | 0.21 | 0.64 |
| 0,07 | 0.70 | 0.23 | - | - | - | - | - | - |
| 0,03 | 0.73 | 0.24 | - | - | - | - | - | - |

Схема установки для проведения измерений приведена на рисунке 2.5. Конструкция ячейки позволяла исследовать одновременно сплавы трех составов, помещенные в капсулированные полуэлементы (11) гальванической цепи (1). Диафрагмой между полуэлементами служила тонкая стенка из оксида бериллия, пропитанная расплавом $KCl-PbCl_2$. На дне тигля под слоем электролита находился расплавленный металлический свинец (15). Съём потенциала осуществляли при помощи стержней из молибдена диаметром 1 мм (3, 12), защищенных от контакта с расплавом алундовыми трубками. Температуру расплава контролировали платино-родиевой термопарой (6).

Э.д.с. цепи (2.1) и температуру ячейки измеряли синхронизированными мультиметрами АРРА-109 с входным сопротивлением ~ 10 Мом. Опыты проводили в атмосфере очищенного аргона.

В ячейку (рисунок 2.5) загружали сплавы необходимого состава и определенный объем подготовленного электролита. При нагреве до температуры 500 К ячейку вакуумировали, в течении 2-3 часов, затем заполняли аргоном и нагревали до температуры эксперимента.



- | | | | |
|---|---------------------------------|----|---------------------------------|
| 1 | – пробки из резины; | 8 | – тигель из Al_2O_3 ; |
| 2 | – пробка из фторопласта; | 9 | – электролит; |
| 3 | – токоподвод из Мо к свинцу; | 10 | – огнеупорный кирпич; |
| 4 | – ячейка из кварца; | 11 | – капсулированные полуэлементы; |
| 5 | – аргон/вакуум | 12 | – токоподводы из Мо к сплавам; |
| 6 | – термопара ТПП; | 13 | – электролит; |
| 7 | – алуновом чехол для термопары; | 15 | – свинец. |

Рисунок 2.5 – Электрохимическая ячейка для измерения электродных потенциалов

Воспроизводимость значений э.д.с. при прямом и обратном температурном измерении и в параллелях находилась в интервале $\pm 0,5$ мВ. Для всех исследованных сплавов в изученном интервале температур наблюдается линейная зависимость равновесного потенциала (E_p) от температуры.

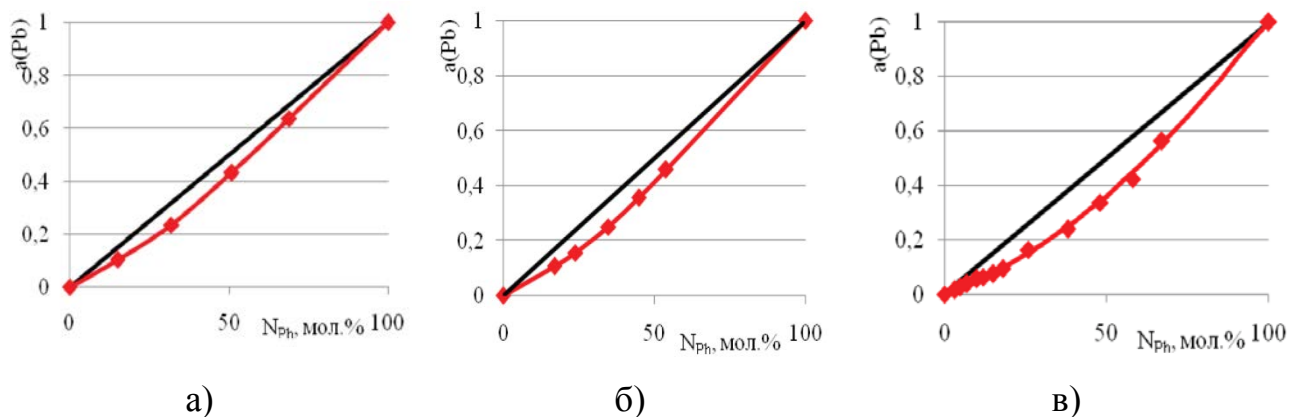
В таблице 2.2 приведены результаты измерений равновесных потенциалов (E_p) для сплавов тройной системы Pb-Sb-Bi при 773 К и величины температурного коэффициента dE/dT .

На основании измерений э.д.с. для всех исследованных сплавов с помощью известных термодинамических соотношений [148, 186, 187] рассчитали активность свинца в сплавах (a_{Pb}), парциальные молярные энергии Гиббса ($\Delta \bar{G}_{Pb}$), энтальпии ($\Delta \bar{H}_{Pb}$), энтропии ($\Delta \bar{S}_{Pb}$), а так же соответствующие избыточные величины $\Delta \bar{G}_{Pb}^{изб}$, $\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}$ (таблица 2.3).

Таблица 2.2 – Значения э.д.с. и температурного коэффициента э.д.с. исследованных концентрационных цепей при 773 К

| $N_{Sb} : N_{Bi} = 1/3$ | | | $N_{Sb} : N_{Bi} = 1$ | | | $N_{Sb} : N_{Bi} = 3$ | | |
|-------------------------|-----------|-------------------|-----------------------|-----------|-------------------|-----------------------|-----------|-------------------|
| N_{Pb} , м.д. | E_p , В | dE/dT 10^3 | N_{Pb} , м.д. | E_p , В | dE/dT 10^3 | N_{Pb} , м.д. | E_p , В | dE/dT 10^3 |
| 0,87 | 0,0052 | 0,011 | 0,64 | 0,0146 | 0,013 | 0,69 | 0,0150 | 0,016 |
| 0,70 | 0,0124 | 0,018 | 0,54 | 0,0221 | 0,021 | 0,52 | 0,0269 | 0,031 |
| 0,61 | 0,0191 | 0,027 | 0,45 | 0,0343 | 0,034 | 0,51 | 0,0279 | 0,032 |
| 0,52 | 0,0249 | 0,029 | 0,35 | 0,0461 | 0,048 | 0,33 | 0,0468 | 0,053 |
| 0,15 | 0,0797 | 0,082 | 0,24 | 0,0616 | 0,06 | 0,32 | 0,0483 | 0,055 |
| 0,12 | 0,0916 | 0,088 | 0,17 | 0,0744 | 0,077 | 0,15 | 0,0759 | 0,084 |
| 0,07 | 0,1073 | 0,106 | - | - | - | - | - | - |
| 0,03 | 0,1361 | 0,136 | - | - | - | - | - | - |

Изотермы активности свинца в сплавах тройной системы приведены на рисунке 2.6.



а) $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}} = 1/3$; б) $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}} = 1$; в) $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}} = 3$.

Рисунок 2.6 – Изотермы активности свинца в системе Pb-Sb-Bi:

При переходе от системы с большим содержанием сурьмы (рисунок 2.6 а), к меньшему содержанию этого компонента (рисунок 2.6 в) в системе Pb-Sb-Bi отрицательные отклонения активности свинца в тройной системе от закона Рауля увеличиваются.

Вычисленные значения избыточных парциальных молярных энергий Гиббса свинца в сплавах системы Pb-Sb-Bi в области исследованных концентраций компонентов в сплаве (таблица 2.3) имеют отрицательные величины и с изменением отношения $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}}$ в сторону увеличения N_{Bi} по абсолютной величине увеличиваются. Избыточные парциальные молярные энтропии свинца в сплавах системы Pb-Sb-Bi имеют небольшие знакопеременные значения. Парциальная молярная энтальпия свинца в сплавах с соотношением $N_{\text{Sb}} : N_{\text{Bi}} = 1/3$ имеет знакопеременные значения. При уменьшении N_{Bi} в сплаве парциальная молярная энтальпия свинца в тройных сплавах имеет отрицательные значения и увеличивается по абсолютной величине с уменьшением концентрации свинца в сплавах.

Таблица 2.3 – Парциальные молярные и избыточные парциальные молярные термодинамические характеристики свинца в сплавах системы Pb-Sb-Bi при 773 К

| Молярная доля свинца, N_{Pb} | $\Delta \bar{G}_{Pb}$, Дж/моль | $\Delta \bar{G}_{Pb}^{изб}$, Дж/моль | $\Delta \bar{H}_{Pb}$, Дж/моль | $\Delta \bar{S}_{Pb}$, Дж/(моль·К) | $\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}$, Дж/(моль·К) |
|---|------------------------------------|--|------------------------------------|--|--|
| $N_{Sb} : N_{Bi} = 1/3$ | | | | | |
| 0,87 | -1065 | -170 | 636 | 2 | 1,04 |
| 0,70 | -2336 | -43 | 439 | 4 | 0,62 |
| 0,61 | -3678 | -500 | 336 | 5 | 1,08 |
| 0,52 | -4755 | -551 | -473 | 6 | 0,10 |
| 0,15 | -15455 | -3260 | -3162 | 16 | 0,13 |
| 0,12 | -17674 | -4045 | -4545 | 17 | -0,65 |
| 0,07 | -20691 | -3597 | -4907 | 20 | -1,69 |
| 0,03 | -26197 | -3657 | -5967 | 26 | -2,99 |
| $N_{Sb} : N_{Bi} = 1:1$ | | | | | |
| 0,64 | -2859 | 10 | -875 | 3 | -1,14 |
| 0,54 | -4245 | -285 | -1127 | 4 | -1,09 |
| 0,45 | -6673 | -1540 | -1556 | 7 | -0,02 |
| 0,35 | -8890 | -2142 | -1744 | 9 | 0,51 |
| 0,24 | -12075 | -2902 | -2795 | 12 | 0,14 |
| 0,17 | -14389 | -2999 | -2872 | 15 | 0,16 |
| $N_{Sb} : N_{Bi} = 1:3$ | | | | | |
| 0,69 | -2892 | -507 | -490 | 3 | 0,02 |
| 0,52 | -5198 | -995 | -529 | 6 | 0,60 |
| 0,51 | -5376 | -1047 | -586 | 6 | 0,60 |
| 0,33 | -9033 | -1906 | -1111 | 10 | 1,03 |
| 0,32 | -9314 | -1990 | -1078 | 11 | 1,18 |
| 0,15 | -14653 | -2459 | -2106 | 16 | 0,46 |

В соответствии с классификацией металлических сплавов на основе измерения их термодинамических функций, предложенной Г. Каптаем [188-189], псевдобинарная система Pb-Sb-Bi относится к типу «В», то есть значения избыточной парциальной энергии Гиббса и избыточной парциальной энтропии малы и близки к нулю. Интегральные свойства системы определяли при помощи решения уравнения Гиббса-Дюгема по методу Даркина [190]. Парциальные молярные свойства свинца в системе Pb-Sb-Bi (компонент 1) рассчитаны из экспериментальных данных (таблица 2.3). Рассматривали разрезы тройной системы Pb-Sb-Bi по линиям с соотношениями $N_{Sb} : N_{Bi}$, равными 3, 1, 1/3, как псевдо-бинарные. Принимали справедливость закона Генри в качестве предельного при бесконечных разбавлениях. Расчетное уравнение получено путем интегрирования взаимосвязи между парциальной и интегральной энергией Гиббса:

$$N_{Pb} d\Delta\bar{G}_{Pb} + N_{Sb} d\Delta\bar{G}_{Sb} + N_{Bi} d\Delta\bar{G}_{Bi} = 0, \quad (2.2)$$

$$\Delta G = N_{Pb} \Delta\bar{G}_{Pb} + N_{Sb} \Delta\bar{G}_{Sb} + N_{Bi} \Delta\bar{G}_{Bi}. \quad (2.3)$$

Из уравнений (2.2) и (2.3) можно получить выражение для значений парциальной молярной энергии Гиббса ($\Delta\bar{G}_{Pb}$):

$$\Delta\bar{G}_{Pb} = \Delta G + (1 - N_{Pb})(d\Delta G / dN_{Pb})_{N_{Sb}/N_{Bi}}, \quad (2.4)$$

После некоторых преобразований и деления частей уравнения на $(1 - N_{Pb})^2$ можно записать [190]:

$$\left[\left(d \frac{\Delta G}{1 - N_{Pb}} \right) / dN_{Pb} \right]_{N_{Sb}/N_{Bi}} = \frac{\Delta\bar{G}_{Pb}}{(1 - N_{Pb})^2}, \quad (2.5)$$

Интегрирование уравнения (2.5) от $N_{Pb} = 0$ до N_{Pb} , либо $N_{Pb} = 1$ до N_{Pb} позволяет вычислить интегральные величины энергии Гиббса тройной металлической системы Pb-Sb-Bi. В результате интегрирования уравнения (2.5) от $N_{Pb} = 0$ до N_{Pb} выражение для интегральной избыточной молярной энергии Гиббса трехкомпонентной системы принимает следующий вид:

$$\Delta G^{\text{изб}} = (1 - N_{\text{Pb}}) \left[\Delta G_{N_{\text{Pb}}=0}^{\text{изб}} + \int_0^{N_{\text{Pb}}} \frac{\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}}{(1 - N_{\text{Pb}})^2} dN_{\text{Pb}} \right]_{N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}}, \quad (2.6)$$

где, $\Delta G^{\text{изб}}$ – интегральная избыточная молярная энергия Гиббса трехкомпонентной системы, N – молярная доля, $\Delta G_{N_{\text{Pb}}=0}^{\text{изб}}$ – интегральная избыточная молярная энергия Гиббса бинарной системы Bi–Sb, $\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}$ – избыточная парциальная молярная энергия Гиббса для свинца. Значения $\Delta G_{N_{\text{Pb}}=0}^{\text{изб}}$ при этом могут быть вычислены по формуле:

$$\Delta G_{N_{\text{Pb}}=0}^{\text{изб}} = \left[\int_1^0 \frac{\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}}{(1 - N_{\text{Pb}})^2} dN_{\text{Pb}} \right]_{N_{\text{Sb}}/N_{\text{Bi}}} - N_{\text{Bi}} \left[\int_1^0 \frac{\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}}{(1 - N_{\text{Pb}})^2} dN_{\text{Pb}} \right]_{N_{\text{Sb}}=0} - N_{\text{Sb}} \left[\int_1^0 \frac{\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}}{(1 - N_{\text{Pb}})^2} dN_{\text{Pb}} \right]_{N_{\text{Bi}}=0}, \quad (2.7)$$

где первое слагаемое характеризует поведение трехкомпонентной системы при постоянном соотношении молярных долей висмута и сурьмы, а два других относятся к бинарным системам Pb–Bi и Pb–Sb, соответственно.

Зависимости, построенные для систем Pb–Sb–Bi при $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Bi}}$ равных 1/3, 1 и 3, а также для Pb–Bi и Pb–Sb, описывали полиномами четвертого порядка. Данные о парциальных молярных свойствах свинца в системе Pb–Sb взяты из работы [159], в системе Pb–Bi из работы [190].

Результаты расчетов интегральных термодинамических свойств тройной системы Pb–Sb–Bi показаны графически на рисунках 2.7-2.9 в виде изолиний свойств на концентрационных треугольниках. Изолиниями объединены сплавы различных составов, обладающие одинаковыми значениями соответствующего термодинамического свойства.

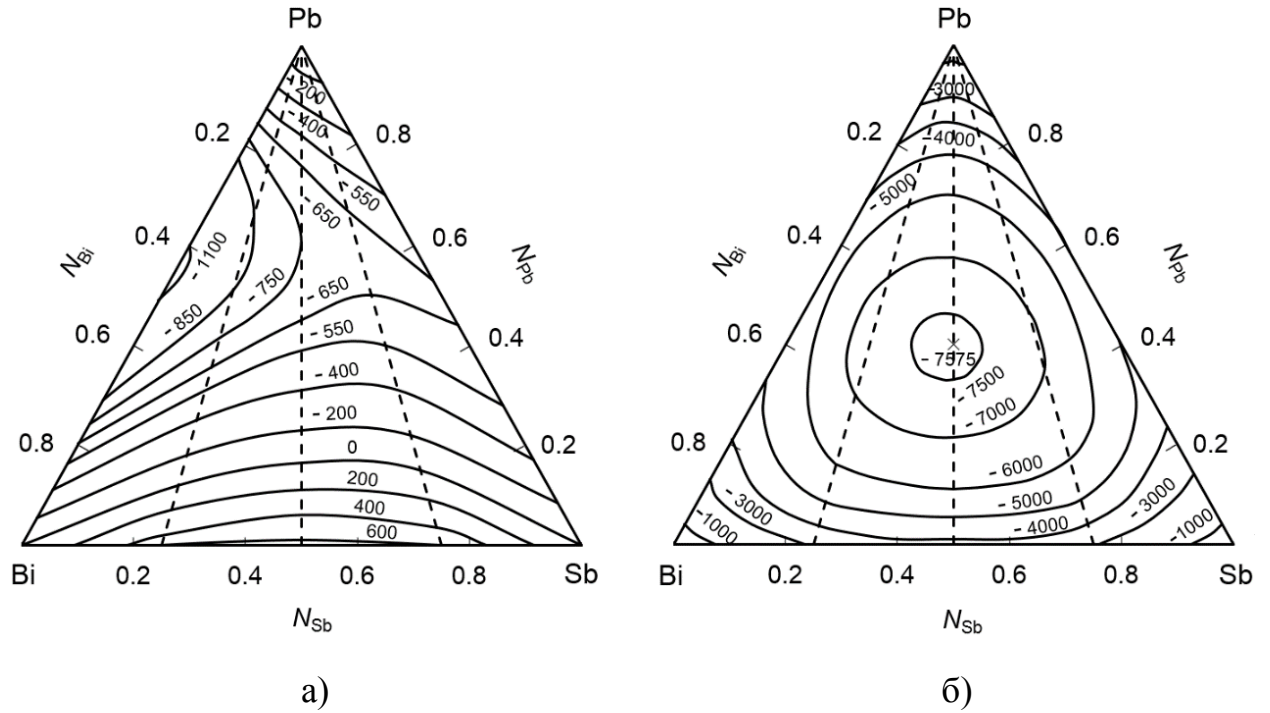


Рисунок 2.7 – Изолинии интегральной избыточной энергии Гиббса (а) и интегральной энергии Гиббса (б) в системе Pb-Bi-Sb при 773 К.

Как следует из рисунка 2.7 (а) за исключением области концентраций, примыкающей к стороне Bi-Sb, система характеризуется отрицательными отклонениями от идеального поведения. Увеличение значений $\Delta G^{изб}$ по абсолютной величине наблюдаются при приближении к стороне Pb-Bi концентрационного треугольника Pb-Bi-Sb. Интегральная энергия Гиббса отрицательная при всех составов сплавов.

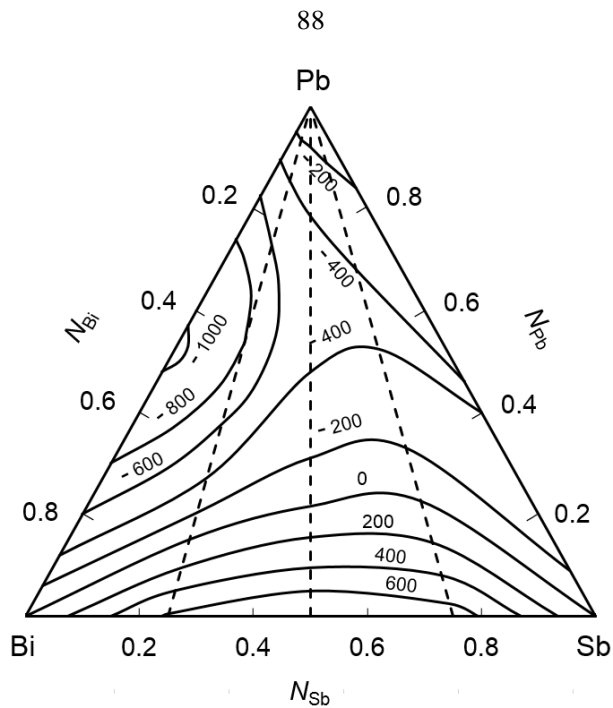


Рисунок 2.8 – Изолинии интегральной энтальпии в системе Pb-Bi-Sb.

Сплавы, лежащие в области составов напротив стороны Bi-Sb сопровождаются небольшим эндотермическим эффектом при их образовании из чистых компонентов (рисунок 2.8). В большей области концентраций в системе Pb-Bi-Sb величины теплоты смешения невелики и преимущественно имеют отрицательные значения.

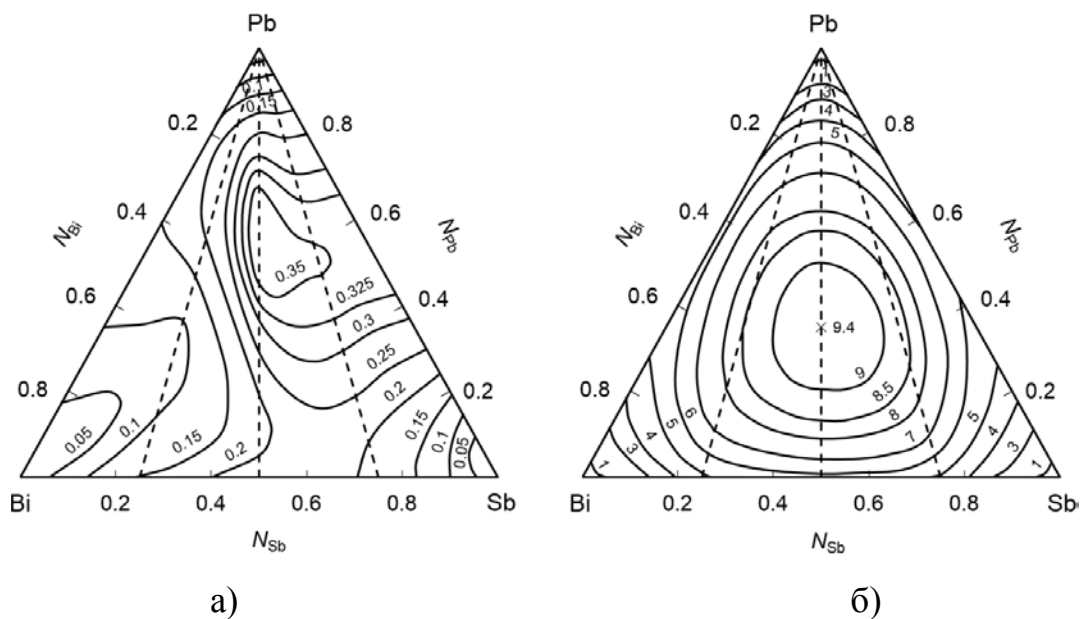


Рисунок 2.9 – Изолинии интегральной избыточной энтропии (а) и интегральной энтропии (б) в системе Pb-Bi-Sb при 773 К.

Интегральная молярная избыточная энтропия смешения положительна (рисунок 2.9 а) при всех составах тройных сплавов и имеет значения не превышающие 0,35 Дж/мол·К.

Небольшие значения избыточных интегральных функций в тройной системе Pb-Sb-Bi указывает на существование хорошей смешиваемости во всех частях системы, что характерно для поведения свинца и объясняется наличием сплавообразования между свинцом и другими двумя компонентами – висмутом и сурьмой. Известные термодинамические свойства двойных систем свинца Pb-Bi и Pb-Sb находятся в тех же пределах что и для исследуемой Pb-Bi-Sb системы. Очевидно, что термодинамические характеристики двойных систем влияют на термодинамику тройной металлической системы. Это означает, что в данном случае не наблюдается сильных взаимодействий. В литературе имеются сведения об образовании химического соединения Pb_3Bi , но выше температуры 457 К происходит разложение его с энтальпией перитектической реакции равной 984 Дж/моль [191]. Этот факт объясняет малые величины избыточных термодинамических функций и искажения линий интегральной избыточной энергии Гиббса в концентрационном треугольнике со стороны Pb-Bi.

2.2. Закономерности электрорастворения сплавов свинца с сурьмой и висмутом

Легкоплавкие металлы играют важную роль в технологиях разделения и извлечения редких и рассеянных элементов с использованием расплава солей [192,193]. Известны работы по электрохимической экстракции церия на жидком цинковом электроде [194], гольмия на жидком электроде из висмута [195], тулия на жидком цинке [196] в электролите LiCl-KCl. Разработка технологий электролитического разделения сплавов в расплавленных хлоридных системах требует знание превращений, протекающих на поверхности анода.

Электро-растворение сплавов Pb-Bi описано в публикациях [197-199]. Под руководством Ничкова И.Ф. [197] исследовали поляризацию висмутового анода в расплавленных солевых смесях KCl – NaCl и KCl – LiCl, содержащих 0,1, 1,0 и 5,0 мас. % BiCl₃. Ионизация висмута идет в основном с образованием Bi³⁺. Выход висмута по току в расчете на трех-электронную электродную реакцию составил 109 %, что указывает на образование ионов низшей валентности Bi⁺. Увеличение концентрации трихлорида висмута в расплаве приводит к смещению поляризации в область более положительных потенциалов и при $i > 1$ А/см² достигает значений -0,76 В, относительно хлорного электрода сравнения. Результаты измерений поляризации свинцового электрода показали, что растворение его происходит при потенциалах на 0,4 В отрицательнее, чем растворение висмута при прочих равных условиях [197]. В работах [198-199] показано, что выход свинца по току близок к 100 % в расчете на двух электронную электродную реакцию при растворении сплавов Pb-Bi с содержанием висмута до 70 мас. %. Об анодной поляризации сурьмы и ее сплавов сообщается в нескольких публикациях [200-204]. Пятковым В.И. [200] измерена анодная поляризация Sb в электролите KCl-NaCl при температурах от 680 до 780°C. Показано, что ионизация сурьмы протекает с образованием ионов различной степени окисления – Sb⁺ и Sb³⁺.

Установлено, что с понижением температуры и увеличением концентрации трихлорида сурьмы в расплаве ведут к ионизации сурьмы по трех электронной электродной реакции [200]. В работах [201, 202] изучена возможность электролитического разделения свинцово-сурьмяного сплава при температурах 973-1073 К в электролите $KCl-NaCl-PbCl_2$. Показано, что анодный ВТ равен 100 % при концентрации свинца в аноде 10,0 мас. %. При уменьшении свинца анодный ВТ падает до 30-40 %. Китайские исследователи [203] изучили электрохимическое поведение сурьмы в электролите $LiCl-KCl$. С помощью квадратно-волновой функции определено количество электронов, участвующих в электродной реакции ($n=3,02$). Это говорит о том, что в условиях эксперимента электрохимическая реакция протекает в одну стадию с переносом трех электронов. Японские ученые [204] исследовали электрохимические превращения сурьмы и висмута в расплаве $AlCl_3-KCl-NaCl$ с добавками трихлоридов этих металлов методом вольтамперометрии. В расплавах, содержащих ионы сурьмы, на вольтамперограммах наблюдается один пик в катодном направлении и один пик в анодном направлении развертки потенциала. В электролите с добавкой трихлорида висмута наблюдается более сложная картина. Авторы предполагают, что в условиях проведения эксперимента реализуется окислительно-восстановительная реакция $Bi(III) / Bi(I)$ при потенциале 1,1 В (хлорный электрод сравнения) [204]. Публикаций об исследованиях анодного растворения тройного сплава $Pb-Bi-Sb$ в литературе не найдено.

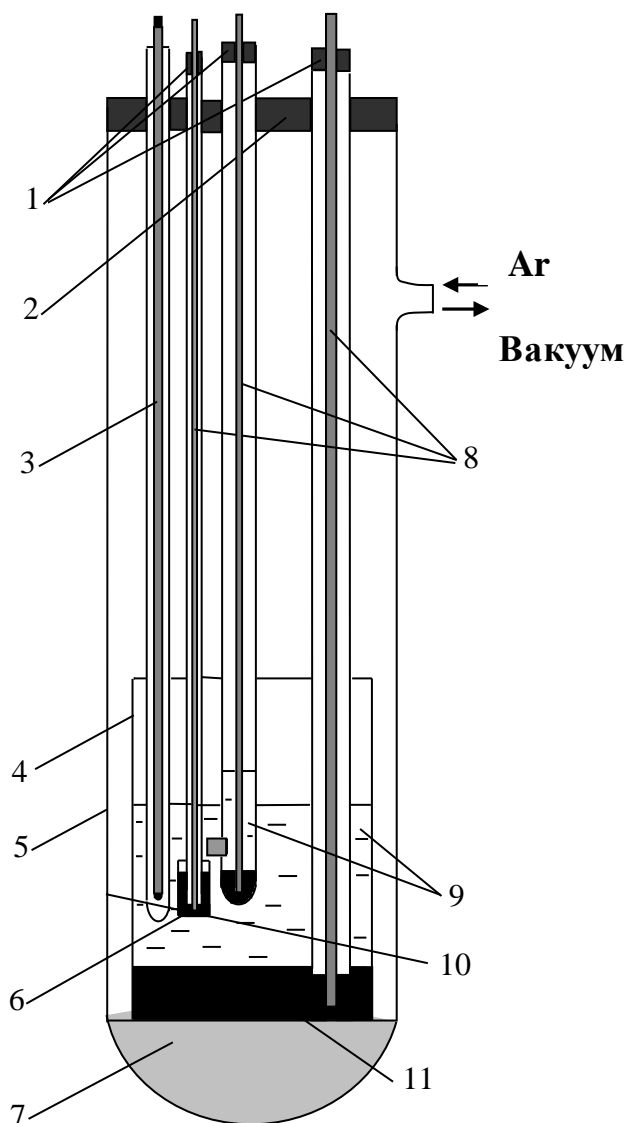
В настоящем разделе изучено анодное растворение трех двойных сплавов $Pb-Sb$, $Pb-Bi$, $Sb-Bi$ и тройных жидкометаллических сплавов этих металлов.

2.2.1. Методика измерения анодной поляризации жидких сплавов

Электрорастворение сплавов свинца с сурьмой и висмутом исследовали гальваностатическим методом. Поляризацию измеряли в момент выключения сигнала поляризующего тока [205-215].

Амплитуду тока меняли от 1 мА до 1А с помощью потенциостата IPC-Pro. Величину поляризации определяли, используя программное обеспечение.

Эксперименты вели в пробирке из кварца (на рисунок 2.10), состоящей из фторопластовой крышки (2). Контейнер из алунда (4) устанавливали на прокладку из шамота (7) между дном пробирки и дном тигля. В контейнер



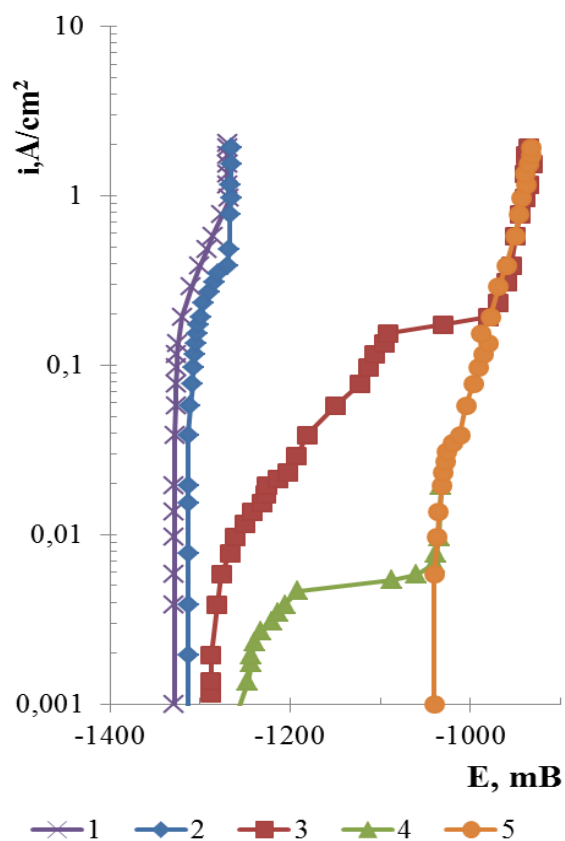
- 1 – резиновые пробки; 2 – фторопластовая крышка; 3 – термопара;
 4 – алундовый тигель; 5 – кварцевая пробирка; 6 – рабочий электрод;
 7 – подставка; 8 – токоподводы к электродам; 9 – электролит;
 10 – электрод сравнения; 11 – свинцовый вспомогательный электрод.

Рисунок 2.10 Схема электрохимической ячейки

разместили противэлектрод (11) и смесь хлоридов калия и свинца (9). Электрод сравнения (10), рабочий электрод (6) и термопару (3) опустили в пробирку из газовой фазы после плавления электролита. В качестве рабочих электродов приготовили сплавы следующего состава: Pb-Sb(70-30), Pb-Sb(50-50), Pb-Sb(30-70), свинец-висмут: Pb- Bi (59,3-40,7), Pb- Bi (32,5-67,5), Pb- Bi (17,1-82,9), Pb-Bi(3-97), сурьма-висмут: Sb-Bi (25-75), Sb-Bi (94-04), Sb-Bi (99-01), свинец-сурьма-висмут: Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0), Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0), Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5), Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0), Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5). Противэлектродом служил сплав того же состава, что и рабочий электрод. Электрод сравнения – свинцовый, капсулированный. Токоподводы к жидким сплавам и свинцу выполнили из молибдена (8). В зоне электролита молибден экранировали от расплава алундом. Герметичность ячейки обеспечивалась резиновыми пробками (1). Температуру устанавливали с помощью терморегулятора Варта – 207. В электролите температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Электролита готовили из хлористого калия марки «хч», хлористого свинца марки «чда». Готовый электролит подвергали очистному электролизу. Составы рабочих электродов готовили из свинца марки С-1, сурьмы марки Су-0 и висмута марки Ви-00.

2.2.2. Система свинец-сурьма

Поляризацию свинцово-сурмяных рабочих электродов Pb-Sb(70-30), Pb-Sb(50-50), Pb-Sb(30-70) измерили при температуре 873 К в интервале плотностей тока 0,001 – 2 А/см². Результаты в графическом виде приведены на рисунке 2.11. Потенциалы свинцово-сурмяных сплавов закономерно находятся между потенциалами индивидуальных свинца и сурьмы. Наиболее электроотрицательный элемент в системе – свинец. По результатам измерений можно заметить, что в образцах с меньшим содержанием сурьмы (рисунок 2.11, 2), при амплитуде поляризующего тока от 0,001 до 0,09 А/см² ионизация протекает с незначительным смещением значений поляризации в положительную область потенциалов. Это связано с тем, в условиях



1 – Pb; 2 – Pb-Sb(70-30); 3 – Pb-Sb(50-50); 4 – Pb-Sb(30-70); 5 – Sb.

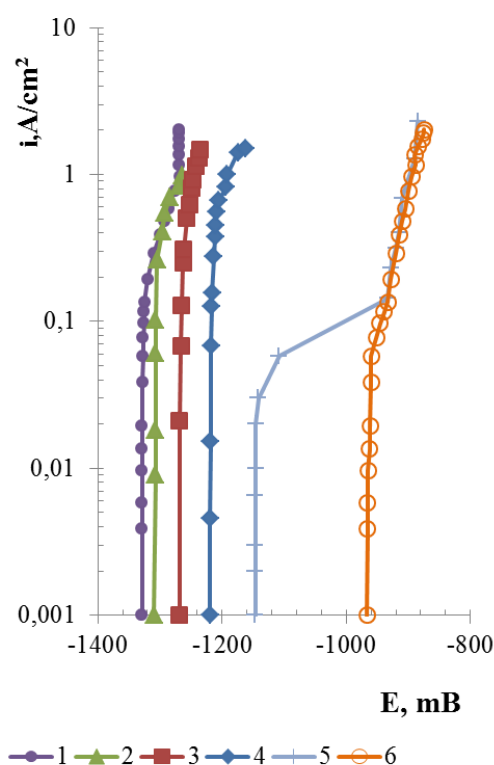
Рисунок 2.11– Поляризация свинцово-сурьмяных анодов, мол.%

эксперимента составы солевой и металлической фаз в прианодном слое не меняются. При увеличении значений поляризующего тока выше $0,1 \text{ A/cm}^2$ потенциал анода изменяется более интенсивно, но достичь потенциалов растворения чистой сурьмы не удастся во всем интервале токовых импульсов. Увеличение содержания сурьмы в аноде приводит к изменению формы поляризационных кривых (рисунок 2.11, 3, 4). Результаты измерений анодной поляризации сплавов Pb-Sb содержащих 50,0 и 70 мол. % сурьмы показывают, что форма кривых меняется. Кривую условно можно разделить на два участка: ход изменения поляризации на первом участке аналогичен виду поляризационной кривой для сплавов с небольшим содержанием сурьмы. При достижении определенной i_a потенциал электрода резко смещается в положительную область поляризаций, до значений, соответствующих ионизации сурьмы. Численное значение предельной диффузионной плотности тока

уменьшается с возрастанием концентрации более электроположительного компонента в сплаве.

2.2.3. Сплав Pb-Bi

Поляризацию свинцово-висмутовых рабочих электродов Pb- Bi (59,3-40,7), Pb- Bi (32,5-67,5), Pb- Bi (17,1-82,9), Pb-Bi(3-97) измерили при температуре 773 К в интервале плотностей тока 0,001 – 2 А/см². Результаты в графическом виде приведены на рисунке 2.12.



1 – Pb; 2 – Pb- Bi (59,3-40,7); 3 – Pb- Bi (32,5-67,5); 4 – Pb- Bi (17,1-82,9); 5 – Pb-Bi(3-97); 6 – Bi.

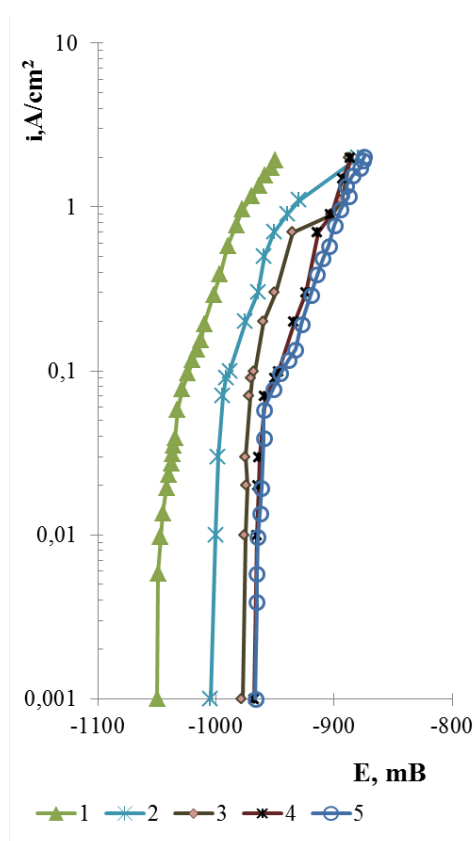
Рисунок 2.12 – Поляризация свинцово-висмутовых анодов, мол.%

Также, как и для сплавов Pb-Sb потенциалы сплавов Pb-Bi располагаются между потенциалами индивидуальных свинца и висмута, причем потенциал висмута значительно положительнее потенциала свинца. Для сплавов,

содержащих 40,7; 67,5; 82,9 мол. % висмута (рисунок 2.12, 2-4) при увеличении анодной плотности тока до $0,2 \text{ A/cm}^2$ наблюдается постоянство измеряемых потенциалов. В интервале плотностей тока от $0,2$ до $2,0 \text{ A/cm}^2$ потенциал анода начинает заметно смещаться в сторону электроположительных значений. Лишь для рабочего электрода, содержащего 97 мол.% висмута потенциал анода достигает электроположительных значений потенциалов растворения висмута (рисунок 2.12, 5).

2.2.4. Сплав Sb-Bi

Поляризацию сурмяно-висмутовых рабочих электродов Sb-Bi (25-75), Sb-Bi (94-04), Sb-Bi (99-01) измерили при температуре 773 K в интервале плотностей тока $0,001 - 2 \text{ A/cm}^2$. Результаты в графическом виде приведены на рисунке 2.13.



1 — Sb; 2 — Sb-Bi (25-75); 3 — Sb-Bi (04-94); 4 — Sb-Bi (01-99); 5 — Bi(100)

Рисунок 2.13 – Поляризация сурмяно-висмутовых анодов, мол. %:

Также, как и для сплавов Pb-Sb и Pb-Bi потенциалы сплавов Sb-Bi располагаются между потенциалами индивидуальных сурьмы и висмута, причем потенциал висмута положительнее потенциала сурьмы. Для всех исследуемых сплавов на поляризационных кривых наблюдается площадка предельного диффузионного тока ионизации сурьмы. Численное значение предельной диффузионной плотности тока уменьшается с возрастанием концентрации более электроположительного компонента в сплаве (висмута).

По анализу общего вида графических зависимостей поляризации двойных металлических систем можно прогнозировать, что ионизация металлов из сплавов происходит избирательно и в диффузионном режиме. Механизм растворения можно описать следующими электродными реакциями. На участках поляризационных кривых, соответствующих незначительным отклонениям поляризации от равновесного потенциала сплава ионизируется более отрицательный металл.

Для свинцово-сурмяных и свинцово-висмутовых электродов:

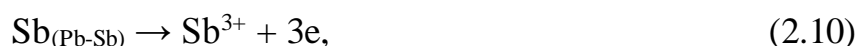


Для сурмяно-висмутовых электродов:

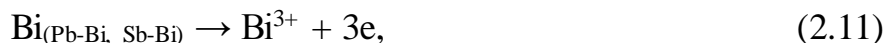


При увеличении величины поляризующего тока наблюдается резкое смещение потенциала до значений, соответствующих ионизации более электроположительного металла в сплаве. Скачек поляризации вызван недостатком электроотрицательного металла на поверхности сплава, так как скорость доставки его к месту протекания реакции из объема электрода меньше скорости ионизации. В результате происходит возрастание содержания электроположительного металла на поверхности сплава. Величина потенциала рабочего электрода смещается в область положительных значений, что создает условия, при которых возможно растворение второго компонента сплава.

Для свинцово-сурмяного электрода:

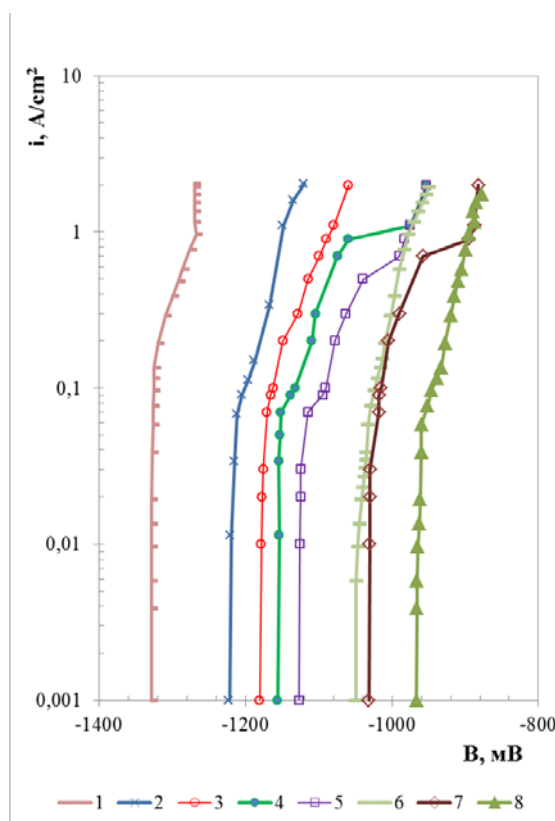


для свинцово-висмутового и сурмяно-висмутового:



2.2.5. Сплав Pb-Sb-Bi

Поляризацию свинцово-сурмяно-висмутовых рабочих электродов Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0), Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0), Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5), Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0), Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5) измерили при температуре 773 К в интервале плотностей тока 0,001 – 2 А/см². Результаты в графическом виде приведены на рисунке 2.14.

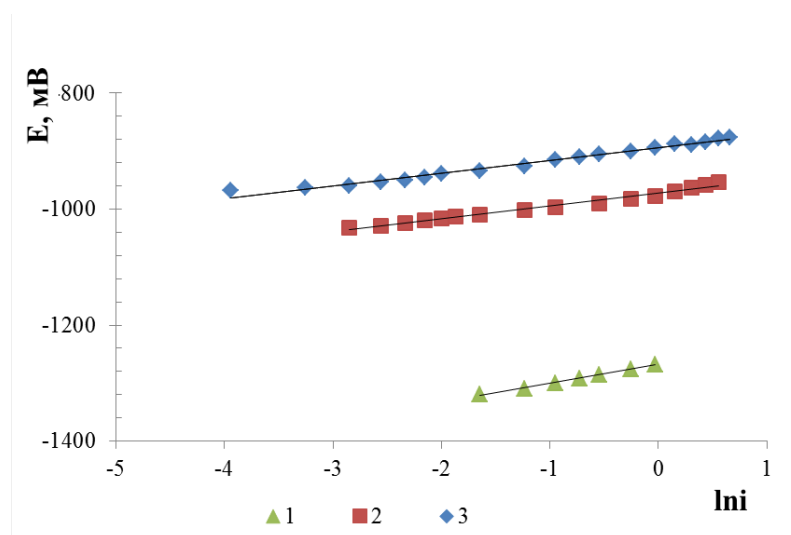


1 – Pb (100); 2 – Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0); 3 – Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0); 4 – Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5); 5 – Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0); 6 – Sb (100); 7 – Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5); 8 – Bi (100).

Рисунок 2.14 – Поляризация свинцово-сурмяно-висмутовых анодов, (мол. %)

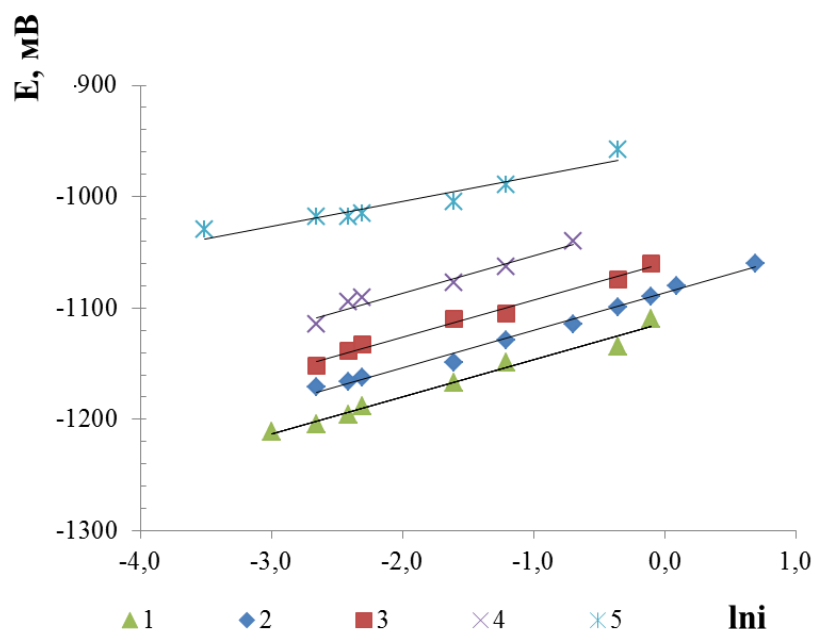
Поляризационные кривые тройных сплавов, содержащих 1; 1,5; 2 и 7 мол. % свинца (рисунок 2.14, кривые 2-5) расположены между кривыми, относящимися к индивидуальным свинцу и сурьме. Так же, как и для двойных

сплавов поляризационные кривые для электродов Pb-Sb-Bi (рисунок 2.14, 2-5,) можно разделить на два участка. При малых значениях поляризующего тока от 0,001 до 0,07 А/см² характерны малые изменения в значениях поляризации. При повышении поляризующего тока от 0,07 до 2,0 А/см² потенциал электрода начинает значительно смещаться к более электроположительным величинам поляризации. Для кривых 2-4 (рисунок 2.14) потенциал электрода при всех значениях поляризующего тока не достигает значений потенциалов растворения сурьмы и висмута. Для электрода Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0) при $i_a = 2$ А/см² (рисунок 2.14, 5) значение потенциала электрода смещается до потенциала ионизации сурьмы. Для образца Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5) при $i_a = 1$ А/см² (рисунок 2.14, 6) значение потенциала электрода смещается до потенциала ионизации висмута. Для тройных сплавов Pb-Sb-Bi так же, как и для двойных вероятнее всего справедлив диффузионный контроль процесса ионизации металлов. На определенных участках кривых, соответствующих заметному сдвигу потенциала к более электроположительным величинам, так же, как и для индивидуальных элементов (рисунок 2.15) наблюдается линейная зависимость анодной поляризации от логарифма плотности тока (рисунок 2.16).



1 – Pb; 2 – Sb; 3 – Bi

Рисунок 2.15 – Прямолинейные участки поляризации индивидуальных металлов в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол. %) при температуре 773 К



1 – Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0); 2 – Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0); 3 – Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5); 4 – Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0); 5 – Sb-Bi (25,0-75,0)

Рисунок 2.16 – Прямолинейные участки поляризации сплавов свинец-сурьма-висмут в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол.%) при температуре 773 К, мол.%

В таблице 2.4. приведены уравнения прямолинейных участков поляризационных кривых индивидуальных металлов и тройных сплавов, достоверность аппроксимации (R^2) и n число электронов.

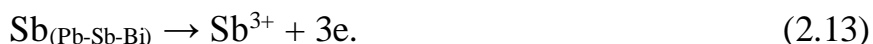
Таблица 2.4 – Уравнения прямых и числа электронов, рассчитанные по угловому коэффициенту при 773 К

| № | Состав сплава, мол. % | Уравнение E, В | R^2 | n |
|---|--------------------------|--------------------------------------|-------|------|
| 1 | Pb-Sb-Bi (7,0-25,0-68,0) | $E = -1,1128 + 0,0335 \cdot \ln i_a$ | 0,98 | 1,99 |
| 2 | Pb-Sb-Bi (2,0-12,0-86,0) | $E = -1,0865 + 0,0336 \cdot \ln i_a$ | 0,99 | 1,98 |
| 3 | Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5) | $E = -1,0604 + 0,0332 \cdot \ln i_a$ | 0,99 | 2,00 |
| 4 | Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0) | $E = -1,0185 + 0,0338 \cdot \ln i_a$ | 0,98 | 1,97 |
| 5 | Pb | $E = -1,2672 + 0,0329 \cdot \ln i_a$ | 0,99 | 2,02 |
| 6 | Sb | $E = -0,9725 + 0,0222 \cdot \ln i_a$ | 0,98 | 3,00 |
| 7 | Bi | $E = -0,8942 + 0,0219 \cdot \ln i_a$ | 0,98 | 3,04 |

Из таблицы 2.4 следует, что для первых пяти образцов (пп. 1-5) число электронов близко к двум. Это означает, что в условиях эксперимента происходит ионизация свинца по двух электронной схеме и сопровождается образованием двухзарядных ионов в электролите. Реализуется избирательная ионизация свинца из рабочих электродов по реакции:



Для индивидуальных сурьмы и висмута, предлогарифмический коэффициент в приведенных уравнениях (п.6, 7 таблица 2.4) близок к значению $R \cdot T / 3 \cdot n$ в уравнении Нернста. Из этого следует, что ионизация компонентов сплава в этой области поляризационной кривой осуществляется по трех электронной схеме с образованием трехзарядных ионов. Для сплава Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5) поляризационная кривая находится между кривыми, соответствующими индивидуальным сурьме и висмуту (рисунок 2.14, 8), следовательно, возможно растворение сурьмы:



Смещение поляризации в область положительных значений при росте поляризующего тока связано с уменьшением электроотрицательного элемента на поверхности сплава. Это приводит к возрастанию содержания электроположительного металла на поверхности электрода, контактирующего с электролитом. Величина потенциала электрода смещается в электроположительную сторону. Наблюдается предельный диффузионный ток ионизации сурьмы из тройных сплавов. Выше этой плотности тока на поверхности металлического анода остаются только атомы висмута. Поляризационная кривая повторяет ход поляризационной кривой для индивидуального висмута (кривая 8, рисунок 2.14). В этих условиях становится возможным процесс ионизации висмута:



2.2.6. Толщина диффузионного слоя

По величине предельного диффузионного тока металла можно оценить толщину диффузионного слоя в жидкометаллическом аноде [216]:

$$\delta_{\text{Pb-Sb-Bi}} = \frac{nFD C_{\text{Me}}}{i_{\text{Me}}}, \quad (2.15)$$

где, $\delta_{\text{Pb-Sb-Bi}}$ - толщина диффузионного слоя сплава;

n – число электронов;

D – коэффициент диффузии атомов металла в электроде;

C_{Me} – содержание диффундирующего атома;

i_{Me} – предельный ток диффузии атомов металла из сплава.

Значения коэффициентов диффузии свинца $D_{\text{Pb}} = 7,67 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в электроде ($T = 773 \text{ К}$) и сурьмы $D_{\text{Sb}} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в сплаве ($T = 773 \text{ К}$) взяли из справочника [217]. Результаты расчетов толщины диффузионного слоя приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Толщина диффузионного слоя в жидких сплавах при 773 К

| Диффундирующий элемент | Состав сплава, мол. % | C_{Me} , моль/см ³ | i_{Me} , А/см ² | δ , см |
|------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|---------------|
| Pb | Pb-Sb-Bi (1,0-12,0-87,0) | 0,00104 | 0,5 | 0,031 |
| Pb | Pb-Sb-Bi (1,5-25,0-73,5) | 0,00165 | 0,9 | 0,027 |
| Sb | Pb-Sb-Bi (0,5-2,0-97,5) | 0,00122 | 0,7 | 0,018 |

Толщина диффузионного слоя в жидком сплаве Pb-Sb-Bi одного порядка для

диффундирующих свинца и сурьмы и близка по величине к толщине диффузионного слоя в солевом расплаве в условиях собственной конвекции [218]. Наличие отчетливо выраженных участков предельных диффузионных токов ионизации электроотрицательных элементов в области малых их концентраций говорит о большой избирательности растворения индивидуальных элементов из сплавов. С уменьшением электроактивного компонента в сплаве (свинца или сурьмы) уменьшается предельный ток его растворения. Следовательно, по предельному току ионизации электроотрицательного компонента сплава можно контролировать глубину разделения сплавов.

2.3. Оценка электрохимического разделения металлов системы Pb-Sb-Bi в хлоридных расплавах

Оценку результатов электрохимического рафинирования свинца в хлоридных расплавах можно проводить на основании как термодинамической оценки возможности разделения элементов, так и использования данных поляризационных измерений при электролизе постоянным током. Сведения о термодинамических свойствах жидкометаллических систем, кинетике электродных процессов дают возможность подойти к количественной оценке результатов разделения элементов в электрохимических процессах с участием металлических сплавов и солевых расплавов [216, 219].

Теоретическую возможность разделения элементов из сплавов можно оценить по значениям равновесных потенциалов сплавов определенного состава в данном хлоридном расплаве. В нашем случае система Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂. Равновесный потенциал сплава согласно уравнению Нернста, складывается из значения стандартного электродного потенциала потенциалопределяющего металла и его ионов в электролите ($E_{Me^{n+}/Me}^0$) и слагаемого, определяемого активностью ионов металла в электролите (a_{Me}) и

активностью атомов в сплаве ($a_{Me(сплав)}$).

Для сплава Pb-Sb:

$$E_P = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb(Pb-Sb)}}. \quad 2.16$$

Для сплава Pb-Bi:

$$E_P = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb(Pb-Bi)}}. \quad 2.17$$

Для сплава Sb-Bi:

$$E_P = E_{Sb^{3+}/Sb}^0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{Sb^{3+}}}{a_{Sb(Sb-Bi)}}. \quad 2.18$$

Глубину электрохимической очистки избирательного растворения металла из его сплава удобно выражать коэффициентом разделения (θ), который принято записывать в виде частного от деления атомных долей разделяемых металлов в электролите и в сплаве.

Для сплава Pb-Sb:

$$\theta = \frac{c_{Pb} \cdot c_{Sb^{3+}}}{c_{Pb^{2+}} \cdot c_{Sb}}. \quad 2.19$$

Для сплава Pb-Bi:

$$\theta = \frac{c_{Pb} \cdot c_{Bi^{3+}}}{c_{Pb^{2+}} \cdot c_{Bi}}. \quad 2.20$$

Для сплава Sb-Bi:

$$\theta = \frac{c_{Sb} \cdot c_{Bi^{3+}}}{c_{Sb^{3+}} \cdot c_{Bi}}. \quad 2.21$$

В солевых расплавах в большинстве случаев, когда концентрации ионов потенциалоопределяющих металлов в электролите таковы, что коэффициенты активности ионов остаются постоянными, можно использовать значения условных стандартных потенциалов, при этом уравнения для расчета коэффициентов разделения преобразуются к следующему виду.

Для сплава Pb-Sb:

$$\ln \theta_{Pb/Sb} = \frac{-F E_p + 3F E_{Sb^{3+}/Sb}^* - 2F E_{Pb^{2+}/Pb}^*}{RT} + \ln \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Sb}}. \quad 2.22$$

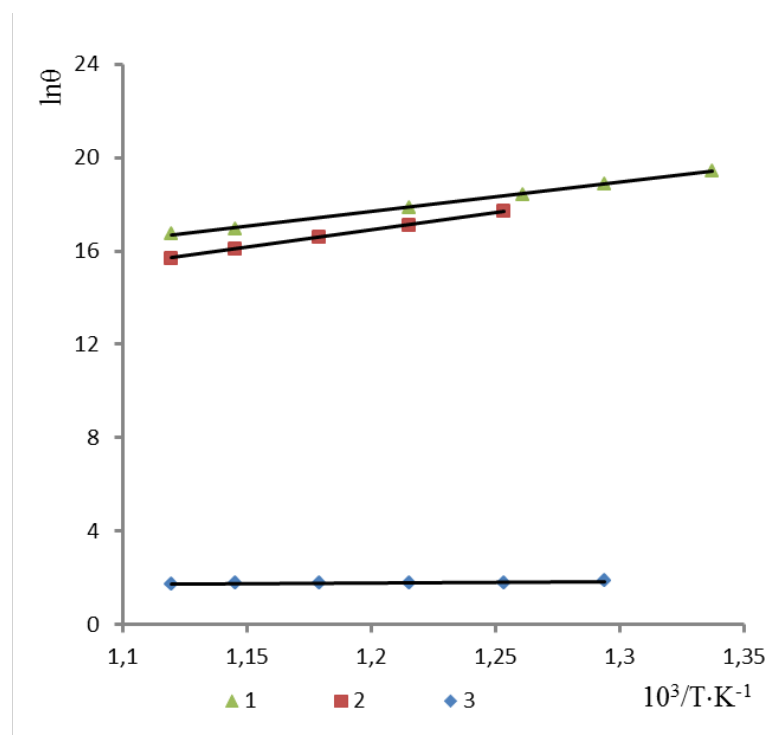
Для сплава Pb-Bi:

$$\ln\theta_{Pb/Bi} = \frac{-F E_p + 3F E_{Bi^{3+}/Bi}^* - 2F E_{Pb^{2+}/Pb}^*}{RT} + \ln \frac{\gamma_{Pb}}{\gamma_{Bi}}. \quad 2.23$$

Для сплава Sb-Bi:

$$\ln\theta_{Sb/Bi} = \frac{3F \cdot (E_{Bi^{3+}/Bi}^* - E_{Sb^{3+}/Sb}^*)}{RT} + \ln \frac{\gamma_{Sb}}{\gamma_{Bi}}. \quad 2.24$$

Равновесные потенциалы и коэффициенты активности элементов в сплавах по системам Pb-Sb и Pb-Bi взяты из наших работ [165, 170]. Коэффициенты активности сурьмы и висмута в системе Sb-Bi взяты из работы [220]. Температурные зависимости условных стандартных электродных потенциалов металлов взяты из работ [177, 221, 222]. На рисунке 2.17 представлены результаты расчетов по уравнениям 3.7-3.9 возможных коэффициентов разделения свинца с сурьмой, свинца с висмутом и сурьмы с висмутом.



1 – Pb/Bi; 2 – Pb/Sb; 3 – Sb/Bi

Рисунок 2.17 – Зависимость коэффициентов разделения металлов в двойных системах от обратной температуры в расплаве KCl-PbCl₂ (50-50 мол.%)

Прямолинейные зависимости можно описать следующими уравнениями.

Для сплава Pb-Bi:

$$\ln\theta_{Pb/Bi} = 2.63 + \frac{12547}{T}, \quad 2.25$$

$$R^2 = 0.99$$

Для сплава Pb-Sb:

$$\ln\theta_{Pb/Sb} = -0.94 + \frac{14858}{T}, \quad 2.26$$

$$R^2 = 0.99$$

Для сплава Sb-Bi:

$$\ln\theta_{Sb/Bi} = 0.73 + \frac{941}{T}, \quad 2.27$$

$$R^2 = 0.93$$

Полученные в результате расчета коэффициенты разделения двойных систем по экспериментальным значениям равновесных потенциалов для сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в интервале температур 748 – 873 К составляют $6,5 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^8$ за одну стадию. Величины коэффициентов разделения позволяют сделать прогноз о глубоком избирательном разделении свинца от сурьмы и висмута из двойных сплавов. Для сплавов Sb-Bi в интервале температур 773 – 873 К коэффициенты разделения на 6 – 8 порядков ниже и находятся в диапазоне от 5,5 до 6,6. Теоретически разделение сурьмы и висмута возможно при постоянном контроле потенциала анода с последовательной корректировкой анодной плотности тока.

2.4. Выводы к главе 2

1. Измерены равновесные потенциалы концентрационной цепи Pb|электролит с ионами Pb^{2+} |Pb, Sb, Bi и определены парциальные термодинамические характеристики свинца в сплавах тройной системы. Впервые рассчитаны интегральные величины $\Delta G^{изб}$, $\Delta S^{изб}$, а на основании избыточных величин рассчитаны полные интегральные термодинамические свойства системы Pb-Sb-Bi.

2. Небольшие значения избыточных интегральных функций в тройной системе Pb-Sb-Bi указывает на существование хорошей смешиваемости во всех частях системы, что позволяет предположить о высокой избирательности процесса анодного растворения свинца из сплавов.

3. Изучено анодное растворение сплавов Pb-Sb, Pb-Bi, Sb-Bi и Pb-Sb-Bi в расплаве $KCl-PbCl_2$ при температурах 773-873 К в широком интервале плотностей тока. Установлено, что при содержании свинца в тройном сплаве больше 1,5 мол. %, анодное растворение сплава происходит по двух электронной схеме во всем интервале плотностей тока (0,07 - 2,00 А/см²), т.е. происходит анодное растворение свинца. На поляризационных кривых наблюдается предельный диффузионный ток ионизации свинца, а при растворении сплавов Sb-Bi, присутствует предельный диффузионный ток растворения сурьмы.

4. По величине предельного диффузионного тока металла проведена оценка толщины диффузионного слоя в жидкометаллическом аноде. Толщина диффузионного слоя в жидком сплаве Pb-Sb-Bi одного порядка для диффундирующих атомов свинца и сурьмы и близка по величине к толщине диффузионного слоя в солевом расплаве.

5. По экспериментальным значениям равновесных потенциалов для сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в интервале температур 748 – 873 К рассчитаны коэффициенты разделения двойных систем. Величины коэффициентов разделения свинца от висмута и сурьмы составляют $6,5 \cdot 10^6$ – $1,5 \cdot 10^8$ за одну стадию, а сурьмы от висмута 5,5 – 6,5.

ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА

Согласно положениям Федерального закона от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ (редакция 31.12.2017 г.) «Об охране окружающей среды» [223] объекты, оказывающие воздействие на окружающую среду, подразделены на четыре категории опасности. Производство свинца и его сплавов находится в первой категории, в которой должны применяться наилучшие доступные технологии. Определение «наилучшая доступная технология» дано в статье 1 Федерального закона № 7-ФЗ [223], это технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды, при условии наличия технической возможности ее применения. В соответствии с современными тенденциями развития техники, экономичности и охраны окружающей среды необходимо совершенствование технологий получения чистого свинца.

3.1. Рафинирование свинца. Литературный обзор

3.1.1. Электрохимическое рафинирование в водных растворах

Электрохимическое рафинирование свинца в водных электролитах, применяемое на производстве, подробно представлено в монографиях [5, 224-225]. В процессе рафинирования свинца применяют следующие электролиты: кремнефторидные (H_2SiF_6 , PbSiF_6) [225], борфторидные ($\text{Pb}(\text{BF}_4)_3$, HBF_3), сульфаминовый ($\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, HNH_2SO_3) и перхлоратный с добавками поверхностно-активных веществ (желатин, клей, фенол и др.) [224]. Наиболее часто черновой свинец рафинируют в кремнефтористоводородном и сульфаминовом растворах [226].

Большое внимание уделено выделению свинца из щелочных и щелочно-водно-органических электролитов [227]. Добавление комплексообразователей к

щелочному раствору (например, многоатомных спиртов), способствует электролитическому выделению свинца без побочных процессов с выходом металла по току 94-98 % [228]. При низких содержаниях свинца в электролите 10-16 г/л выход металла по току равен 94,5 %, с при содержании его в электролите 50 г/л – 98,5 % при постоянной плотности тока 100 А/м² и концентрации щелочи – 80 г/л, а ксилита – 150 г/л. полученный катодный металл мелкокристаллический, с отдельными дендритами [227].

Авторами Raymond D., Herschel B. разработан способ извлечения свинца из активной массы отработанных аккумуляторов [229], в котором извлечение Pb состоит из следующих операций: 1) низкотемпературное восстановление для перевода перекиси Pb в окись; 2) конверсия сульфата Pb в карбонат путем обработки восстановленного материала раствором (NH₄)₂CO₃; 3) отделение раствора (NH₄)₂SO₄ и отмывка ионов сульфата; 4) выщелачивание твердого продукта с 3-й стадии растворами H₂SiF₆ или HBP₄ для перевода Pb в раствор; 5) отделение свинецсодержащего раствора от нерастворимого остатка; 6) электролитическое осаждение металлического свинца из раствора и регенерация H₂SiF₆ или HBP₄.

В работе [230] описан способ получения свинца высокой чистоты в электролите из H₂SiF₆+PbSiF₄ (по Бетсу) с растворимыми анодами из Pb, подвергнутого огневому рафинированию, и катодами из Pb высокой чистоты. С целью предупреждения электрохимического осаждения на катоде перешедшего в раствор В_i, или прилипания к катоду суспензированных в электролите мельчайших частиц анодного шлама, обогащенного В_i, предлагается фильтрат от промывки анодного шлама, а также постоянно отбираемую часть электролита подвергать электролизу в ванне с анодами из нерафинированного Pb или с нерастворимыми анодами и катодами из Pb-лома для осаждения на катодах В_i и частиц шлама, после чего фильтрат или электролит возвращают в ванны для электролитического рафинирования. Осаждение В_i рекомендуется вести при комнатной температуре, плотности тока 50-110 А/м² и содержании в электролите Pb 150-200 г/л, свободной H₂SiF₆ 20-50 г/л. В патенте [231] описан способ

использования электролитов на основе алкансульфоновой кислоты.

Исследования по применению новых электролитов на основе метасульфоновой кислоты (MSA) в зеленом процессе электрохимического получения чистого свинца приведены в работе [232]. Установлены следующие режимы электролиза: плотность тока – 150-250 А/м², расстояние между электродами – 3,0-6,0 см, температура процесса – 293,5-313,5 К, концентрация свинца 60-150 г/л, концентрация свободной MSA 100 г/л. Значение удельного потребления энергии составило 110 кВт·ч/т свинца с КПД около 99 %. Содержание свинца в катоде превышало 99,99 %. Несмотря на большой выбор электролитов на много-тоннажном производстве свинца применяют кремнефторидные (H₂SiF₆, PbSiF₆) и сульфаминовые (Pb(NH₂SO₃)₂, HNH₂SO₃) электролиты. Например, на заводе Трейл (Канада) и Шеньянском заводе (КНР) применяют электролит из водного раствора кремнефтористоводородной кислоты (H₂SiF₆) и кремнефтористого свинца (PbSiF₆). Аноды отливают из обезмеженного свинца, содержащего 98,7% Pb, 0,32% Sb, 0,009% Cu, 0,269% As, 0,007% Sn. Электролиз ведут при плотности тока 160 — 220 А/м², напряжение составляет 0,42 В, расход электроэнергии 108 кВт·ч/т свинца и кремнефтористоводородной кислоты 2 кг/г. Выход по току 97%, катодный металл содержит 99,997% Pb [233]. На заводах Сан-Гавино и Падерно-Дуньяно в Италии применяют электролит содержащий: 120 – 140 г/л Pb; 0,4 – 0,6 г/л Fe; 0,3 – 0,4 г/л Zn; 0,1 – 0,15 г/л Sb; 0,001 – 0,005 г/л As; 0,001-0,0015 г/л Cu; 2,0 – 3,0 г/л Ca; 4,0 – 6,0 г/л свободной сульфаминовой кислоты, 4,0 – 6,0 г/л фенола, 2,0 – 4,0 г/л желатина. Анодная плотность тока составляет 120 – 150 А/м², напряжение 0,5 – 0,55 В, выход по току 96,0 – 97,0 % и расход энергии 190 кВт·ч/т катодного свинца. Производительность заводов 10 000 т свинца в год [233]. Электролитическим способом в настоящее время рафинируют примерно 20 % производимого в мире свинца. Чистота катодного свинца после удаления порошкообразных оксидных съёмов и разливки достигает 99,995-99,997% [234].

Рафинирование свинца в водных растворах имеет существенные недостатки. Наиболее нежелательной примесью в анодах из рафинируемого

свинца представляет олово, которое не может быть отделено ввиду близости электродных стандартных потенциалов. Сурьма остается в анодном шламе, ее содержание в черновом свинце допускается в пределах 0,3 – 0,8 %. При больших содержаниях сурьмы возможно образование на аноде плотной корки. Медь, так же как и сурьма, дает шламовую корку, но она значительно плотнее, чем шламовая корка содержащая сурьму, это ведет к пассивации и значительной поляризации анода. Как и олово, медь должна быть удалена из черного свинца пирометаллургическими методами

Состояние шламовой корки на аноде оказывает большое влияние на показатели электролитического рафинирования. По мере роста толщины пассивационного слоя затрудняется диффузия ионов свинца в объем электролита, что ведет к увеличению градиента концентраций и создает условия ионизации ряда примесей (Sb, Bi, As и др.), которые в дальнейшем восстанавливаются совместно со свинцом и загрязняют катодный металл. В результате растворения на электроде остается шлам в виде темно-серой пористой корки, удерживающейся на аноде и сохраняющей его форму. В нем содержится до 30% свинца и некоторое количество кремнекислоты. Последнее вызвано тем, что в порах шлама раствор обогащается солью $PbSiF_6$ и обедняется свободной кислотой. Потери кислоты делают необходимым непрерывное корректирование раствора. В условиях водного электрорафинирования электроды из свинца и его сплавов под воздействием магнитных, электрических и тепловых полей деформируются, что влечет за собой изменение межэлектродного расстояния, следовательно, неравномерное распределение токовой нагрузки и локальный перегрев электролита.

3.1.2. Электролитическое получение свинца в ионных расплавах

Применение расплавленных сред для рафинирования свинца позволяет многократно увеличить интенсивность процессов. Плотности тока в расплавах в десятки раз превышают плотности тока в водных электролитах. Расплавленные электролиты обладают высокой электропроводностью, электродные процессы протекают без особых затруднений, при значении потенциалов близких к равновесному состоянию. При проведении электролиза с жидкометаллическими электродами исключаются операции плавления и отливки анодов, и переплавки катодного металла.

О процессе электрорафинирования свинца в ионных расплавах в научной литературе имеется очень много сообщений. Основные результаты исследований по получению свинца из расплавленных солей обобщены в монографиях [2-4]. В качестве электролита большинство исследователей обосновано выбирают смеси хлоридов щелочных металлов с хлоридом свинца [235-244]. Наиболее часто в литературе встречаются работы по электрорафинированию свинца в электролите на основе смесей хлоридов свинца с хлоридами лития и калия [235-339], хлоридами калия и цинка [240-241], хлоридами натрия и калия [2, 33, 243].

Система KCl-LiCl-PbCl_2 характеризуется более высокой электропроводностью по отношению к смесям с хлоридами калия и цинка, натрия и калия [105-109]. При температуре электролиза $450\text{ }^\circ\text{C}$, катодной плотности тока $1,0\text{ A/cm}^2$ в эвтектике KCl-LiCl-PbCl_2 напряжение на ванне составило $6,5\text{ В}$, выход по току катодного свинца $98,5\%$, а извлечение свинца до 96% [235-237], при той же температуре в интервале катодной плотности тока от $0,5$ до $0,7\text{ A/cm}^2$ в расплаве $25\text{LiCl-32KCl-43PbCl}_2$ был получен свинец марок С1С и С00 с выходом по току $91-94\%$ [238, 239].

Система $\text{KCl-ZnCl}_2\text{-PbCl}_2$ имеет самую низкую температуру плавления по отношению к смесям с хлоридами калия и лития, калия и натрия [63]. В интервале температур электролиза $250 - 270\text{ }^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $0,1 -$

0,4 А/см² в расплаве 52ZnCl₂-42KCl-8PbCl₂ напряжение на ванне не превышало 1,4 В, выход по току катодного свинца 98,0% при этом получено сплошное покрытие из металлического свинца толщиной 150 мкм [240-241], при температуре 420 °С и катодной плотности тока 1,5 А/см² в расплаве 18PbCl₂-30ZnCl₂-52KCl был получен свинец марки С2 с выходом по току 99 % [3]. Авторы работы [242] использовали расплав состава 50ZnCl₂-20KCl-20NaCl-10PbCl₂ для разделения полиметаллического техногенного сплава. Сплав содержащий кадмий, индий, свинец, олово и висмут подвергали электролитическому разделению при температуре 360 - 400 °С и катодной плотности тока 0,2 А/см². В результате на аноде получен висмут, а на катоде сплав свинец-олово.

Система NaCl-KCl-PbCl₂ не имеет в своем составе таких гигроскопичных соединений как LiCl и ZnCl₂ и с этой точки зрения это самые доступные и практичные смеси для применения в промышленных условиях. А.Ф. Алабышев и Е.М. Гельман провели исследования по электрохимическому разделению сплавов Pb-Vi в интервале температур 450 – 500 °С и анодной плотности тока до 1,2 А/см² в эвтектическом расплаве 48 мол. % PbCl₂, 36 мол. % KCl, 16 мол. % NaCl. Установлено, что при содержании висмута в исходном сплаве 70 мас. % на катоде получен свинец марки С1 при плотности тока 0,5 А/см² [33]. Украинскими исследователями [243] в этом же электролите при температуре 500 °С, при катодной плотности тока 1 А/см² удалось устойчиво получать металлический свинец марок С1, С2 по ГОСТ 3778-98 с выходом по току 97 %. В работе [244] проведены результаты укрупненных лабораторных экспериментов по электрохимическому получению свинца из промышленных продуктов. Электролиз вели при температуре 500 °С в тройной эвтектической смеси хлоридов свинца, калия и натрия, при анодной плотности тока 0,4 А/см², катодной плотности тока – 1 А/см². Напряжение на ванне составляло 6 В при силе тока 100 А. Конструкция электролизера «тигель в тигле». Установлено, что при рафинировании веркблея при 25 %-м извлечении катодного свинца получают свинец Марки С1, при 50%-м извлечении - марки С2, при 75%-м

извлечении - марки СЗ по ГОСТ 3778-98. Выход по току составляет 97-98%. Расход электроэнергии 1.6 кВт-ч/кг.

Для получения сплавов свинца используют более сложные электролиты. Например, система $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-MgCl}_2$ рекомендована для получения сплавов Mg-Li-Pb [245]. Китайскими учеными с помощью циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии изучен механизм восстановления ионов Pb(II) и определены коэффициенты диффузии ионов свинца в расплавах $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-MgCl}_2$ ($D_{\text{Pb(II)}} = 2.26 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). Установлено, что потенциостатическое восстановление лития на предварительно осажденном свинце, приводит к образованию жидкого сплава Li-Pb , а сплавы Mg-Li-Pb образуются после добавления в расплав MgCl_2 [245]. Иранские исследователи изучили электрохимическое восстановление свинца и алюминия на алюминиевом электроде в расплаве $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ при температуре $180 \text{ }^\circ\text{C}$ [245]. Было обнаружено, что осаждение алюминия происходит по механизму зародышеобразование/рост, в то время как осаждение свинца полностью контролируется диффузией. Коэффициент диффузии, рассчитанный для ионов Pb^{2+} в хлоридном расплаве определен тремя методами ($D_{\text{Pb(II)}} = 8.26 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) [246].

Электрохимическое восстановление ионов свинца в расплаве NaCl-KCl-PbCl_2 изучено методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии [247]. Показано, что электрохимическая реакция протекает обратимо по двух-электронной схеме Коэффициент диффузии подчиняется закону Аррениуса $D_{\text{Pb(II)}} = 10^3 \cdot \exp(-2957/T) \text{ см}^2/\text{с}$ в интервале температур $700 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ [247].

Норвежскими учеными [248] изучено электро-восстановление ионов свинца, магния и цинка на стекловидных углеродных и вольфрамовых электродах в расплавленной эвтектике KCl-LiCl с помощью линейной вольтамперометрии. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии двухвалентных ионов свинца описаны эмпирическим уравнением $D_{\text{Pb(II)}} = 5,3 \cdot 10^3 \cdot \exp(-35800/RT) \text{ см}^2/\text{с}$ в интервале температур $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ [248].

Французскими учеными исследовано электрохимическое поведение

свинца в расплаве KCl-PbCl_2 . Методами хронопотенциометрии и циклической вольтамперометрии показано обратимое поведение системы Pb^{2+}/Pb при температуре 440 °С [249].

В России систематические исследования особенностей процесса получения свинца электролизом галогенидных расплавов выполнены в Санкт-Петербургском государственном техническом университете В.П. Юркиным и Д.В. Макаровым [28, 29]. Авторы, используя методы линейной вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии определили кинетические параметры процесса восстановления ионов свинца в зависимости от катионного состава электролита. Установлено, что в расплавах хлоридов лития и натрия электрохимическое восстановление лимитируется диффузией ионов Pb^{2+} , а в расплавах KCl , CsCl – предшествующей химической реакцией диссоциации комплексных ионов $[\text{PbCl}_n]^{2-n}$, при этом в ряду электролитов от хлорида лития к хлориду цезия значения коэффициентов диффузии снижаются [28]. Показано, что в расплаве KCl-LiCl на электроде восстановление ионов Pb^{2+} протекает в одну стадию, скорость процесса контролируется диффузией, температурная зависимость коэффициентов диффузии выражена уравнением $\ln D_{\text{Pb(II)}} = -15,46 - 3360/T$ м²/с в интервале температур 400 – 500 °С [29].

В институте высокотемпературной электрохимии методом хронопотенциометрии [250-251], вольтамперометрии [252-256] и стационарной поляризации [257-258] изучены электродные процессы восстановления ионов свинца (II) в электролите LiCl-KCl-PbCl_2 . Определены кинетические параметры катодного процесса. По анализу хронопотенциометрических кривых установлено, что потенциал $E_{\tau/4}$ не зависит от условий эксперимента (плотность тока и концентрация деполяризатора), так же как и произведение $i\tau^{1/2}$ не зависит от плотности тока при постоянной концентрации ионов свинца в объеме электролита C^0_{Ox} . Зависимости $E - \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$ в интервале исследуемых плотностей тока и температурах 400, 500 и 550 °С носят линейный характер. Это позволяет сделать вывод, что в условиях ведения эксперимента реакция

восстановления ионов свинца (II) обратима, контролируется скоростью массопереноса ионов двухвалентного свинца из объема расплава к поверхности электрода. Коэффициент диффузии ионов Pb^{2+} при 500 °С рассчитанный по уравнению Санда равен $2,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [250-251]. По анализу стационарных поляризационных кривых процессов электровосстановления ионов свинца в зависимости от температуры и содержания потенциалопределяющего иона в расплаве сделано предположение о диффузионном режиме катодного процесса. Рассчитанное число электронов, участвующих в катодной реакции для температур 723, 773 и 823 равно 2,00, 1,96 и 1,97 соответственно [257-258]. Анализ вольтамперограмм показал, что с увеличением скорости развертки потенциала в катодную сторону величина тока единственного пика по абсолютной величине возрастает, при незначительном смещении потенциала пика. Характеристическая зависимость $I_p - V^{1/2}$ представляет собой прямую линию, экстраполяция которой приводит в начало координат. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента процесс восстановления ионов свинца Pb^{2+} в хлоридном расплаве контролируется диффузией во всем интервале скоростей развертки потенциала. Рассчитанные по уравнению Берзинса-Делахея значения коэффициентов диффузии ионов Pb^{2+} в расплаве $LiCl-KCl-PbCl_2$ для температур 723, 773 и 823 К равны $1,91 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $2,29 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $2,59 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно [253].

В результате обзора работ по получению металлического свинца с использованием ионных расплавов можно констатировать, что при температурах процесса на 723 – 823 К катодный процесс протекает без заметных кинетических затруднений, в диффузионном режиме с приемлемыми скоростями доставки ионов свинца к электроду при потенциалах близких к равновесным. Однако, использование жидкометаллических электродов в процессе электролитического рафинирования требует особого внимания к конструкции электролизеров для рациональной организации массопереноса через расплавленный хлоридный электролит при получении марочного свинца.

3.1.3. Конструкция электролизеров в ионных расплавах

Известные конструкции электролизеров для электролитического рафинирования легкоплавких металлов с жидкометаллическими электродами в хлоридных расплавах можно разделить на три основных вида: первый, вид электролизеров «тигель в тигле»; второй вид, электролизеры с использованием пористой диафрагмы; третий, с биполярными электродами. Самая распространенная и простая в использовании конструкция электролизера первого вида «тигель в тигле» подробно описана в работах [2, 3, 259-264]. Объединяющей конструкционной особенностью данного вида электролизеров является плотная диэлектрическая стенка непроницаемая для электролита, разделяющая анодный и катодный металлы, погруженные в электролит. Применяли различные материалы диэлектрической стенки, такие как кварц [260-262,], жаростойкий и кислотостойкий бетон [259, 263]; базальт, мулит [264]. Принцип работы электролизеров следующий. В электролизер загружают электролит (смесь хлоридов свинца и щелочных металлов), в анодную емкость загружают сырье (сплавы свинца), в катодную чистый свинец и устанавливают рабочую температуру. После плавления электролита и металлов на электроды с помощью графитовых токоподводов подают постоянный электрический ток. При прохождении постоянного тока происходит ионизация металлического свинца с поверхности жидкого анода до катионов Pb^{+2} , которые переходят в объем электролита, а затем разряжаются на катоде до металлического свинца. По мере уменьшения массы анодного металла в электролизер периодически загружают сырье и сливают катодный свинец. Катодная плотность тока 0,8-1,5 А/см² [261-263]. Напряжение на ванне от 4,5 до 15В [260, 263]. Расход электроэнергии от 700 до 1800 кВт·ч/т свинца [261, 263]. В работах [265, 266] в заводских условиях авторами исследован процесс электролитического производства свинца с применением хлоридных расплавов. Сырьем для загрузки в электролизер служил $PbCl_2$, полученный с помощью выщелачивания галенидного концентрата [265]. Для изготовления расплавленного электролита

(мол.%) $25\text{LiCl}-32\text{KCl}-43\text{PbCl}_2$ использовали высушенные и измельченные хлориды лития, калия и свинца. Процесс электролиза вели катодной плотности тока $0,5-0,7 \text{ А/см}^2$, катодный выход по току свинца составлял 91-94 %, напряжение на ванне устанавливалось 4,3-5,1 В и удельный расход электрической энергии 1060-1280 кВт·час/т Pb. Полученный авторами металл отличался достаточно малым содержанием примесей в товарном продукте (мас.% $\times 10^{-4}$): Ag 14, Cu 49, Bi < 15, Cd < 0,7, Sn < 50, Sb < 25, Mo < 25, Fe < 4, Co < 2, Ni < 2, Zn < 1. В качестве внутренней футеровки электролизной ванны использовали кирпичи из SiO_2 , показавшие достаточно высокую химическую и механическую устойчивость в хлоридных расплавах, проработав без видимых повреждений 2,5 года [266]. Наиболее детально конструкция апробирована в промышленном масштабе при получении висмута и свинца электролизом в хлоридном расплаве [260]. В одном из опытных электролизеров переработали более 5,5 тонн висмутистого свинца. Нагрузка на электролизер составляла 1500 – 1800 А, напряжение при этом устанавливалось 10,5 – 15,0 В. Средняя анодная плотность тока $0,65 \text{ А/см}^2$. Количество расплава в электролизере около 800 кг. В результате испытаний в анодной кварцевой емкости получен сортовой висмут (2390,5 кг), содержащий 98,01% висмута, а на катоде свинец (2878,3 кг), содержащий 99,0 % основного металла. Производительность электролизера составила 164 кг чистого свинца и 96 кг сортового висмута в сутки с удельным расходом электроэнергии 4500 кВт·ч/т висмута. При проведении технического электролиза в данной конструкции аппарата авторы [260] исследовали распределение токовой нагрузки на различных участках промышленного электролизера. Установлено, что анодная и катодная плотности тока наиболее высоки на участках жидкометаллических электродов, расположенных в непосредственной близости к кварцевой стенке, разделяющей анодный и катодный металлы. Полученные данные о распределении постоянного тока по объему электролита указывают на локальность процессов массо- и теплопереноса, которые необходимо учитывать при разработке конструкций электролизеров на большие токовые нагрузки.

Для устранения проблем неравномерного распределения тока исследователями электрохимиками была предложена конструкция второго вида: электролизеры с диэлектрической пористой диафрагмой между жидкометаллическими электродами [267-275]. Общим элементом в конструкции электролизеров второго вида выступает диафрагма из пористого материала с двух сторон, которой на границе осуществляется электрохимический контакт металл/электролит. Электролит находится в порах диафрагмы. Пористые диафрагмы применяли в виде тиглей из корунда [267-268]; в виде термостойких пористых кремнеземных, базальтовых тканых материалов [269-275]; оксида магния [276-278]. Подготовка электролизера к работе и его эксплуатация осуществляется следующим образом. В электролизер устанавливают диафрагму, пропитанную рабочим электролитом, в анодное пространство загружают металлическое сырье, в катодное пространство - свинец марки С1. Через токоподводы подключают постоянный ток. Под воздействием электрического тока на аноде происходит растворение свинца до катионов Pb^{2+} , которые переходят в солевой расплав, находящийся в порах диафрагмы, диффундируют к катоду и восстанавливаются до металлического свинца. Вклад конвекции в процесс массопереноса практически отсутствует из-за применения пористых материалов с определенным размером пор [277]. Для обеспечения устойчивого массопереноса электроотрицательного металла с анода на катод вполне достаточно того объема электролита, который находится в порах диэлектрика, разделяющего жидкометаллические электроды [275]. По результатам испытаний электролизеров с применением пористой перегородки можно выделить следующие преимущества по сравнению с электролизерами, имеющими непроницаемую перегородку (первый вид): в десятки раз уменьшен объем электролита; в несколько раз сокращен расход электроэнергии на единицу готовой продукции; увеличена степень очистки металла от примесей. Конструкция электрохимической ячейки с применением тонких диэлектрических слоев пропитанных электролитом успешно апробирована при рафинировании таких металлов как кадмий [279-280], цинк [281-282], висмут

[283-284], олово [285], индий [286-288], серебро [289], галлий [290-291]. Например, для цинка рекомендованные плотности тока лежат в интервале 0,1-0,5 А/см², напряжение на ванне устанавливается от 0,65 до 1,5 В, удельный расход электроэнергии составляет 1,8-2,0 кВт·ч/кг, соотношение массы электролита и массы получаемого металла равно (0,03-0,04):1 [281].

Для получения металлов высокой степени очистки разработаны конструкции электролизеров третьего вида: электролизеры с биполярными, жидкометаллическими электродами, разделенными диэлектрическими перегородками [292-296]. Объединяющим в конструкциях электролизеров является введение в электролизер дополнительного биполярного жидкометаллического электрода, поверхность которого разделена на две части. Электрод размещают между анодом и катодом. На одной части металлического электрода, при прохождении постоянного электрического тока устанавливается положительный заряд, а на другой отрицательный заряд. Под воздействием электрического тока на аноде происходит растворение легкоплавкого металла до его катионов, которые переходят в солевой расплав. В то же время на поверхности биполярного электрода, заряженной отрицательно, протекает процесс восстановления ионов до металла, который накапливается в средней части электролизера. Далее процесс повторяется: легкоплавкий металл из средней части на поверхности электрода заряженной положительно, ионизируется в электролит, а на катоде осаждается в виде металла. В результате в одном аппарате происходит двойная электролитическая очистка металла от примесей [293, 294]. Например, при рафинировании цинка в электрохимической ячейке с жидким биполярным электродом катод, биполярный электрод и анод разделены кремнеземной тканью, пропитанной электролитом. Межэлектродное расстояние равно толщине ткани, а биполярный электрод расположен между анодом и катодом и выполняет роль коллектора электроположительных примесей. Данная конструкция электролизера позволила понизить концентрацию большинства сопутствующих примесей (индий, галлий, кадмий,

медь, железо, олово, свинец, сурьма, мышьяк) до 10^{-5} мас. % за одну операцию электролиза при катодном выходе по току цинка 98-99 % [281].

Анализируя известные конструкции электролизеров с использованием расплавленных электролитов из смесей хлоридов щелочных металлов наиболее привлекательными выглядят электролизеры с электролитом внутри пористой диэлектрической перегородки. Однако, диэлектрики из тканей или войлока характеризуются низкой механической прочностью. С длительным применением в них могут появиться микротрещины, через которые может перетекать расплавленный металл из анода в биполярный электрод, а из биполярного электрода в катод. В результате происходит частичное замыкание электродов, сопротивление между электродами уменьшается, процесс электролитического рафинирования прекращается. Катодный металл при этом загрязняется. Кроме того, по причине нахождения электролита в порах диэлектрика затруднена возможность контроля состава электролита, пропитывающего диэлектрик, и длительного получения катодного металла высокой степени чистоты. Возможное нарушение диэлектрического слоя пористых диэлектриков, приводящего к короткому замыканию между электродами, требует прекращения электролиза и замены биполярного электрода, а вместе с ним и пористых диафрагм, пропитанных электролитом.

В электролизерах с применением пористых диафрагм из известных керамических материалов с заранее изученными свойствами [268], показано что диафрагмы, изготовленные из обычного шамота с объемной пористостью 27-30%, обладают недостаточной химико-термической стойкостью в расплавленном хлоридно-свинцовом электролите и имеют при этом значительное электрическое сопротивление. Диафрагмы из известных керамических материалов, имеющие объемную пористость до 68,5%, оказались непригодны из-за повышенного фильтрования расплавленного свинца. Диафрагмы, полученные механической обработкой блоков глиноземистого легковеса с объемной пористостью 60% и плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$, удовлетворяет условиям длительного электролиза в расплавленных хлоридах даже при 600-

650°C, однако они не обладают достаточной механической прочностью и имеют значительное электрическое сопротивление. В условиях электролиза в расплавленном хлоридном электролите через некоторое время в таких диафрагмах появляются сквозные трещины, через которые вытекает анодный свинец, загрязняя при этом очищенный металл.

Таким образом, создание аппаратов для электролитического рафинирования черного свинца и разделения его сплавов с использованием жидкометаллических электродов и хлоридных электролитов требует дополнительных исследований, как в разработке конструкции электролизеров с разделением катодного и анодного металлов с помощью сплошных, либо пористых перегородок, так и в выборе материалов для изготовления корпуса электролизера и пористых диэлектрических перегородок с более прочностными характеристиками.

3.2. Электрорафинирование свинца в электролизёрах, разделенных по металлу диэлектриком

3.2.1. Варианты конструкций электролизёров

В настоящей работе предложено четыре конструкции электролизеров первого вида с использованием плотной диэлектрической перегородки непроницаемой для электролита, разделяющей жидкометаллические электроды, погруженные в электролит:

- электролизер ящичного типа с двумя графитовыми катодами и жидкометаллическим анодом, сообщаемися между собой через слой расплавленного электролита (рисунок 3.1);

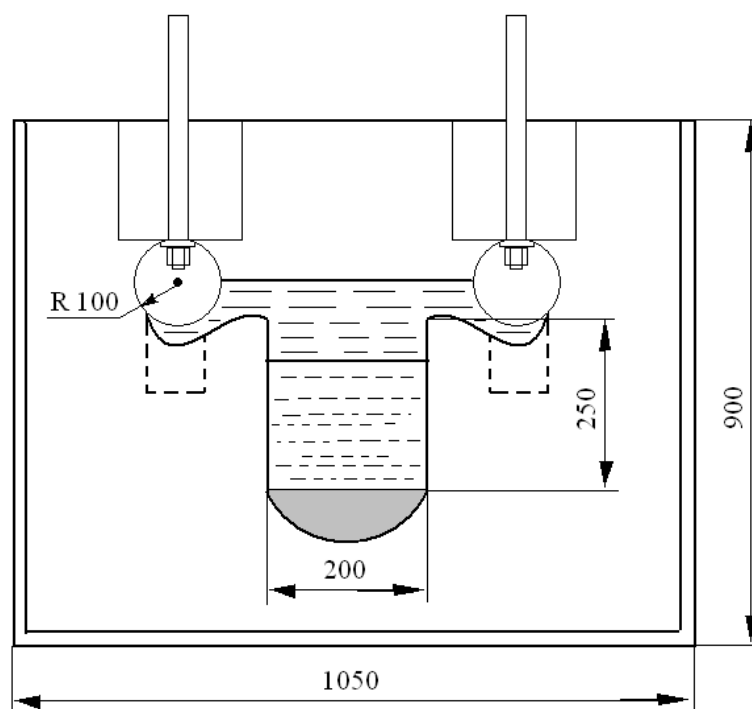


Рисунок 3.1 – Схема конструкции электролизера (вариант 1)

- электролизер ящичного типа с одним графитовым катодом и двумя жидкометаллическими анодами, разделенными диэлектрическими

перегородками по металлам, сообщаемыми между собой через слой расплавленного электролита (рисунок 3.2);

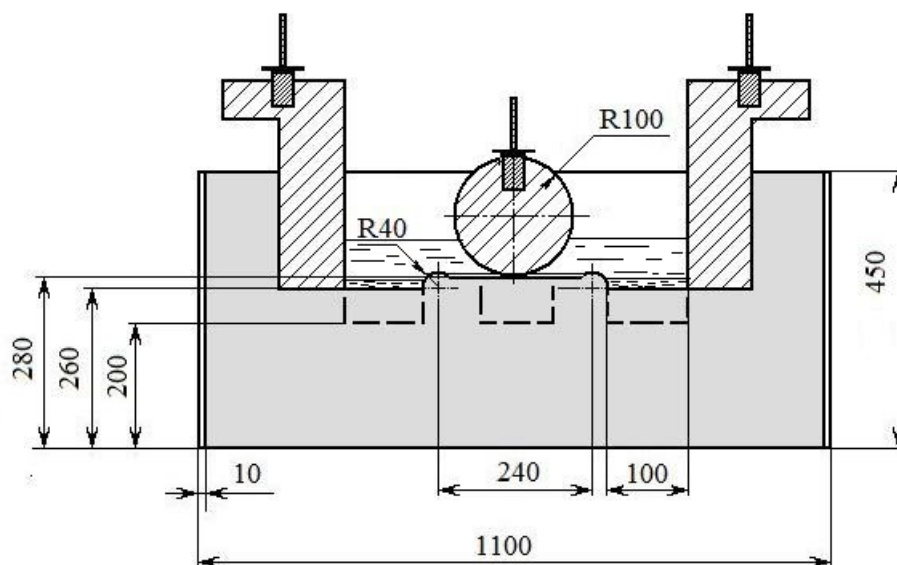


Рисунок 3.2 – Схема конструкции электролизера (вариант 2)

- электролизер ящичного типа с жидкометаллическими электродами, разделенными диэлектрическими перегородками, сообщаемыми между собой через слой расплавленного электролита и биполярный электрод (рисунок 3.3);

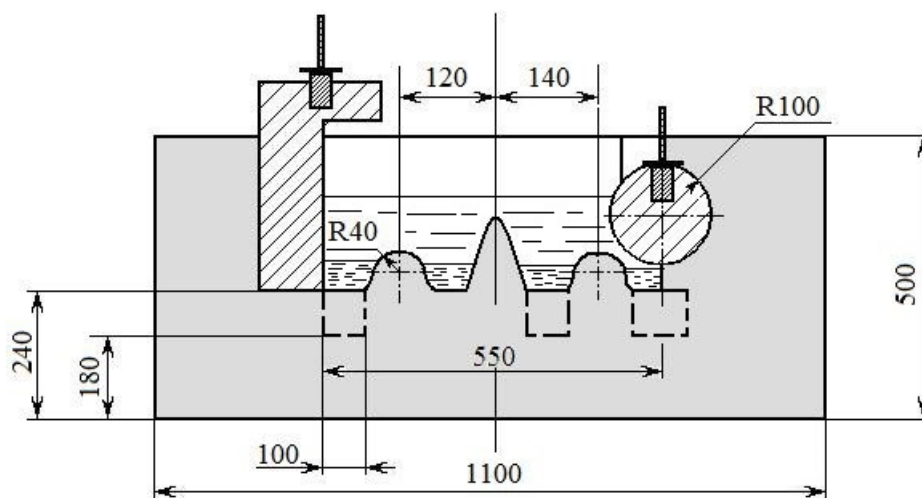


Рисунок 3.3 – Схема конструкции электролизера (вариант 3)

- электролизер ящичного типа с жидкометаллическими анодом, биполярным электродом и катодом, разделенными диэлектрическими

перегородками, сообщающимися между собой через слой расплавленного электролита и биполярный электрод с разделенными анодным и катодным электролитом (рисунок 3.4);

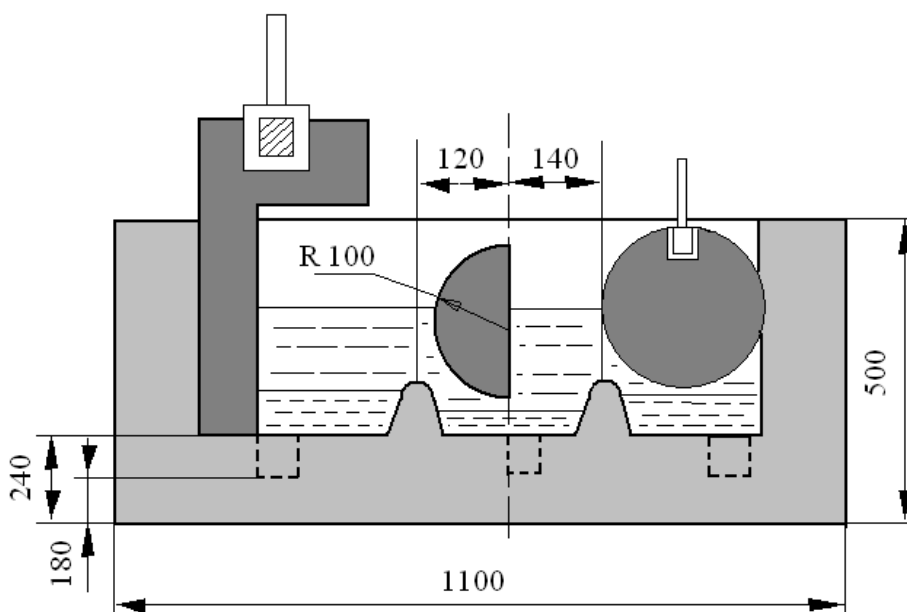


Рисунок 3.4 – Схема конструкции электролизера (вариант 4)

Корпуса опытных образцов электролизеров изготовлены из огнеупорного бетона, приготовленного посредством монолитной заливки смеси высокоглиноземистого коррозионностойкого цемента марки ВГКЦ-75-0,5 по ТУ 5737-006-00284345-99 и шамотной крошки крупностью –1 и –30 мм. [263, 296-304]. Заливку производили в металлический кожух. Токоподводы к жидкометаллическим электродам выполнены из электродного графита с ниппелем, прикрепленным к графиту резьбовым соединением. К ниппелю приварена стальная пластина сечением 200×20, к которой крепятся силовые кабели от источника постоянного тока. Токоподводы смонтированы на стадии футеровки корпусов электролизеров. Жидкометаллические электроды равны по длине и расположены друг напротив друга. В каждом отделении для жидкометаллических электродов предусмотрено углубление для загрузки сырья, выгрузки катодного металла и отбора проб.

Для подключения электролизёров к силовой нагрузке разработана электрическая схема и выполнено аппаратное оформление установки по электрохимическому рафинированию свинцового сырья, которые позволяют производить запуск электролизера и в дальнейшем работать в автономном режиме, то есть нагрев электролита осуществлять за счет Джоулевого тепла, выделяющегося при прохождении через электролит постоянного электрического тока, необходимого для электрохимического процесса.

3.2.2. Исходное сырье для апробации работы электролизеров

Испытания предложенных конструкций электролизеров проведено на производственной площадке ОАО «Уралэлектромедь». Исходным сырьем для переработки в электролизерах выбраны свинец-содержащие материалы, получающиеся в результате производства цветных металлов на предприятиях ООО «УГМК Холдинг». Основную массу свинцового сырья можно разделить на две группы: первая, это черновой свинец, полученный из аккумуляторного лома, вторая, висмутовые съемы, образующиеся на стадии рафинирования свинца от висмута. В таблице 3.1 приведен состав двух видов исходного сырья.

Таблица 3.1 – Состав сырья

| Наименование сырья | Элементы, мас.% | | | | | | |
|--|-----------------|---------|-------------|----------|-------------|-------|---------|
| | Sb | Fe | Cu | As | Bi | Pb | Zn |
| Черновой свинец, из аккумуляторного лома | 1,3-3,5 | 0,1-0,2 | 0,02-0,3 | 0,02-0,3 | 0,003-0,007 | 96-98 | 0,001 |
| Висмутовые съемы | 0,008-0,01 | 0,0005 | 0,002-0,005 | 0,001 | 2,5-8,1 | 91-97 | 0,5-0,9 |

3.2.3. Методика проведения испытаний

Работа с монолитными изделиями из бетона требует соблюдения ряда условий. Во-первых, конструкция изделия не должна содержать элементов, которые вносят локальные механические напряжения в массив бетона. Во-вторых, во время эксплуатации не допускаются резкие изменения температуры внутри электролизера. Принимая во внимание второе условие, опытные электролизеры после изготовления и прокалики сразу подвергались испытаниям.

Эксперименты по испытанию электролизера на 500 А включают следующие основные операции: загрузка металла; наплавление электролита; ведение процесса электролитического рафинирования; выгрузка катодного металла; загрузка черного свинца; отбор проб.

Загрузка металла. Перед началом экспериментов в электролизер устанавливают графитовые вставки п-образной формы с площадью поперечного сечения 4,5-5 см², таким образом, чтобы они обеспечили устойчивый контакт между электродами. В специальном котле наплавляют свинец марки С1. Свинец при температуре 500 °С заливают в электролизер, как показано на рисунке 3.5, так чтобы уровень металла в углублениях для электродов был ниже уровня перегородок на 3-4 см. Графитовые вставки должны быть погружены в свинец не менее чем на 2 см. Как только произойдет соединение жидкометаллических



Рисунок 3.5 – Заливка свинца в электролизер

электродов через графитовые вставки в цепи электролизера устанавливают ток равный 1000 А.

Направление электролита. При температуре графитовых вставок 700-900 °С в зону нагрева электролизера загружают смесь солей $KCl-PbCl_2$ (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Загрузка электролита в электролизер

Процедуру загрузки ведут до полного расплавления солей. Для приготовления электролита использованы калий хлористый марки «Ч» по ТУ 2184-072-00209527 и свинец хлористый марки «Ч» по ГОСТ 4210-77. Материалы перед использованием просушены в течение 8 часов при температуре 100 °С. Затем, исходя из соотношения хлоридов металлов в весовом отношении $M_{KCl}:M_{PbCl_2}=1:2,5$ смесь солей переплавлены, охлаждены и запакованы в герметичные полиэтиленовые пакеты.

При пуске электролизера в электродные пространства загрузили 100 кг электролита. Общий уровень расплава и металла установили по 20-21 см в каждом электродном отделении (рисунок 3.7). По анализу опытных образцов



Рисунок 3.7 – Общий уровень металла и электролита в электролизере

бетона установлено, что пористость футеровки составляет 18-20 %. Расплавленная смесь солей хлоридов калия и свинца хорошо смачивает материал корпуса электролизера и проникает в поры. Происходит естественная пропитка футеровки электролитом. Скорость пропитки бетона расплавом оценили по расходу массы добавляемого электролита в единицу времени при поддержании постоянного уровня электролита в электродных пространствах. Результаты по введению добавок солей от времени после установления уровня электролита в интервале температур от 560 до 580 °С приведены на рисунке 3.8.

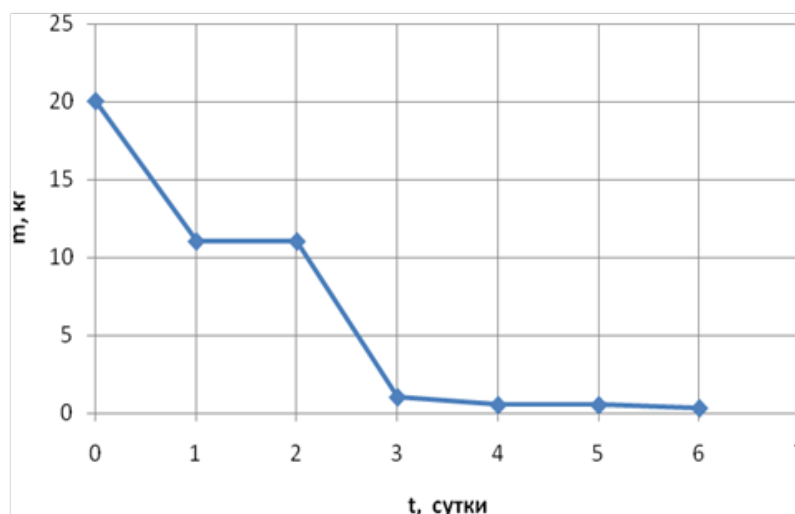


Рисунок 3.8 – Зависимость массы добавленного электролита в аппарат от времени для поддержания уровней электролита

По рисунку 3.5 можно отметить, что для полной пропитки и создания гарнисажа потребовались трое суток. Причем, в первые сутки скорость пропитки составила 20 кг/сутки, а во вторые и третьи по 11 кг/сутки.

Ведение процесса электролитического рафинирования. После того как установится устойчивый уровень электролита, графитовые вставки, замыкающие электроды, извлекают из электролизера. Постоянный ток начинает проходить через электролит и электроды, образуя электрохимическую ячейку. Запускается процесс электролитического рафинирования свинца. Под воздействием электрического тока на положительных электродах происходит растворение металла до его катионов, которые переходят в солевой расплав. В то же время на поверхности отрицательно заряженных электродах, воспроизводится процесс восстановления ионов до металла. Дальнейший подогрев осуществляется за счет “Джоулева” тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через электролит. Рабочая температура электролиза поддерживается регулировкой постоянного тока.

Выгрузка катодного металла. Выгрузку катодного металла вели периодически по мере накопления свинца в катодной емкости три раза в сутки. Готовый продукт извлекали из электролизера специальным ковшом, выливали в изложницы, охлаждали и взвешивали. По весу катодного свинца определяли количество сырья, необходимого для загрузки в анодное пространство электролизера.

Загрузка черного свинца. Загрузку сырья осуществляли с таким расчетом, чтобы колебания уровня металла в анодном пространстве не превышали 1 см. При токовой нагрузке 500 А и анодном выходе по току 99,8 % суточная убыль свинца из анодного металла составит 46,2 кг. Для соблюдения постоянного уровня анода, загрузку сырья проводили через 8 часов порциями по 15,0-15,5 кг.

Отбор проб. Контроль за качеством конечных продуктов и соблюдением технологических параметров проводили с помощью отбора проб анодного,

биполярного и катодного металлов (рисунок 3.9), а также электролита из анодной



Рисунок 3.9 – Проба металла для химического анализа в металлическом коккиле

и катодной частей. Пробы анализировали на содержание химического состава по элементам согласно ГОСТ 3778-98.

3.2.4. Электролизные испытания в ячейках с токовой нагрузкой 500 А

Каждый вариант электролизера апробирован в крупно-лабораторных масштабах на промышленной площадке ПСЦМ филиала АО «Уралэлектромедь» в течении 80 часов.

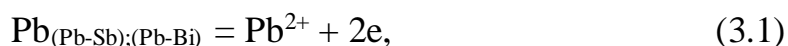
3.2.4.1. Параметры электрорафинирования

Из данных электрохимической термодинамики и поляризационных измерений (глава 1.2) следует, что свинец следует отделять от сурьмы и висмута электролизом с использованием его как растворимый анод. Однако, наряду с

качеством получаемого продукта одним из основных факторов, влияющих на технико-экономические показатели является производительность процесса в зависимости от основных параметров электрорафинирования. Исследование по определению катодного и анодного выхода по току (ВТ) проведено в лабораторных условиях [209, 213, 305-309].

Определение анодного ВТ проводили в интервале плотностей тока от 0,1 до 7,5 А/см². Экспериментальная установка представляла конструкцию «тигель в тигле» [213], состоящая из анода, внутри его помещен алуноводый контейнер для отрицательного электрода. Аноды готовили сплавлением свинца марки С1, сурьмы марки С0 и висмута марки Ви00. В качестве анодного токоподвода использовали молибденовую проволоку, экранированную алуноводой трубкой. Катод выполнен из графита марки МПГ-7. Электрорафинирование проводили при температурах 723 - 823 К. содержании сурьмы от 8 до 87 моль. %, висмута от 19 до 83 моль.%. Количество электричества контролировали кулонометром. По изменению массы свинца определяли ВТ. Экспериментальные результаты показаны в таблицах 3.2 и 3.3.

Анализ результатов показывает, что ВТ зависит от содержания сурьмы и висмута в сплаве и скорости процесса электрорафинирования. Для сплавов определены области плотностей тока, при которых ионизация свинца осуществляется с анодным ВТ равным 100 % или 3,86 г/(А·час), то есть реализуется следующий анодный процесс:



Электроположительные металлы (Sb и Bi) при этом в расплав не переходят, а накапливаются в сплаве.

Таблица 3.2 – Анодный ВТ свинцово-сурмяного сплава (Т=803 К)

| Содержание Sb, моль. % | i_a , А/см ² | Анодный выход по току | |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|-------|
| | | г/(А·час) | % |
| 8,0 | 0,7 | 3,86 | 100 |
| | 3,0 | 3,86 | 100 |
| | 6,0 | 3,84 | 99,5 |
| | 7,5 | 3,83 | 99,2 |
| 16,0 | 0,7 | 3,86 | 100 |
| | 1,5 | 3,86 | 100 |
| | 3 | 3,66 | 94,8 |
| 30,0 | 0,7 | 3,86 | 100 |
| | 1,5 | 3,82 | 99,0 |
| | 3 | 3,52 | 91,2 |
| 53,0 | 0,3 | 3,86 | 100 |
| | 0,7 | 3,82 | 100,0 |
| | 1,5 | 3,78 | 98,0 |
| | 3,0 | 3,55 | 92,0 |
| 87 | 0,1 | 3,63 | 94,0 |

Повышение скорости процесса электрорафинирования для определенного содержания сурьмы (таблица 3.2) или висмута (таблица 3.3) наблюдается снижение ВТ. Это согласуется с выводами по поляризационным измерениям сплавов PbSb [306] и PbBi [213]. Скорость электрохимической реакции перехода металлического свинца в ионную форму становится выше скорости доставки атомов свинца в зону реакции. Соответственно меняется состав сплава на границе металл – электролит в сторону увеличения электроположительного металла (Sb или Bi).

Таблица 3.3 – Анодный ВТ свинцово-висмутового сплава (T=773 К)

| С _{Ві} в сплаве Pb-Bi, мол. % | i _a , А/см ² | Анодный выход по току | |
|---|---------------------------------------|-----------------------|-------|
| | | г/(А·час) | % |
| 19,0 | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 7,5 | 3,86 | 100,0 |
| 24,0 | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 4,0 | 3,82 | 99,1 |
| 40,0 | 0,5 | 3,86 | 100,0 |
| | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 2,5 | 3,85 | 99,8 |
| 65,0 | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 5,0 | 3,85 | 99,7 |
| | 7,5 | 3,84 | 99,6 |
| 83,0 | 0,5 | 3,85 | 99,8 |
| | 1,0 | 3,85 | 99,7 |
| | 2,0 | 3,83 | 99,3 |
| | 2,5 | 3,79 | 98,2 |
| | 4,0 | 3,68 | 95,5 |
| | 7,0 | 3,40 | 88,0 |

На аноде наряду с ионизацией свинца реализуется параллельный электрохимический процесс по реакциям:



В этих условиях ведения эксперимента в катодном металле зафиксирован рост концентрации сурьмы и висмута от 0,0005-0,005 масс. %, при небольших отклонениях ВТ от 100 % до 1,0-5,5 масс. % при более высоких значениях.

Определены интервалы содержания сурьмы 8 – 50 моль. % в сплаве Pb-Sb и висмута 19 – 65 моль. % в сплаве Pb-Bi для которых при плотностях тока не превышающих $0,7 \text{ A/cm}^2$ в температурном интервале 773 – 803 К анодный ВТ близок к 100 %.

Определение катодного ВТ проводили в интервале плотностей тока от 0,1 до $7,0 \text{ A/cm}^2$. Экспериментальные результаты показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Катодный ВТ

| Т, К | i_a , A/cm^2 | Катодный выход по току | |
|-------|----------------------------|------------------------|-------|
| | | г/(А·час) | % |
| 753 | 0,3 | 3,86 | 100,0 |
| | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 1,5 | 3,86 | 100,0 |
| | 2,0 | 3,85 | 99,8 |
| | 3,0 | 3,82 | 99,1 |
| 773 | 0,3 | 3,86 | 100,0 |
| | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 1,5 | 3,86 | 100,0 |
| | 2,0 | 3,85 | 99,9 |
| | 3,0 | 3,84 | 99,5 |
| | 7,5 | 3,82 | 99,0 |
| 823.0 | 0,3 | 3,86 | 100,0 |
| | 0,7 | 3,86 | 100,0 |
| | 1,5 | 3,86 | 100,0 |
| | 2,0 | 3,86 | 100,0 |
| | 3,0 | 3,85 | 99,7 |
| | 7,0 | 3,82 | 99,1 |

Анализ результатов показывает, что ВТ зависит от скорости процесса электрорафинирования. Определены области плотностей тока от 0,3 до 1,5 А/см², при которых восстановление свинца осуществляется с катодным ВТ равным 100 % или 3,86 г/(А·час), при температурах 753 – 803 К.

Повышение скорости процесса электрорафинирования ведет к снижению катодного ВТ. Одновременно с этим, в восстановленном свинце увеличивается концентрация щелочного металла (до 3,0 мол. % калия при $i_k = 2$ А/см²).

В этих условиях совместно с электрохимическим разрядом ионов свинца:



реализуется второй электрохимический процесс, – восстановления щелочного металла:



Так же, как и в случае с анодным ВТ протекание параллельного электрохимического процесса с участием металла электрохимический эквивалент, которого меньше, чем электрохимический эквивалент свинца, уменьшает суммарный ВТ, отнесенный к двух электронной электродной реакции (3.4). Таким образом, во время апробации технологии в разработанных конструкциях электролизеров i_a не должна превышать 0.7 А/см², а i_k – 1,5 А/см².

Согласно предварительному фазовому анализу, в пробах электролита, взятых из электролизеров, плав смеси солей KCl-PbCl₂ содержит оксид и оксихлорид свинца (см. приложение А). Для удаления кислорода из электролита проводят очистной электролиз с использованием графитовых анодов. В результате прохождения постоянного электрического тока на аноде происходило образование молекулярного хлора, а также разряжение оксидных ионов с последующим образованием углекислого газа. Проработку электролита проводили в течение 10-16 часов. На рентгенограммах проб электролита после проработки оксидных фаз не наблюдали (см. приложение А).

По результатам испытаний определены параметры электрорафинирования свинцового сырья в разработанных конструкциях электролизеров (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Параметры электрорафинирования четырех конструкций электролизера ($I=500\text{ A}$)

| Параметр | Варианты конструкций | | | |
|---|----------------------|----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Анодная плотность тока, A/cm^2 | 0,4 | 0,35 | 0,7 | 0,5 |
| Катодная плотность тока, A/cm^2 | 0,5 | 0,7 | 0,8 | 0,5 |
| Межэлектродное расстояние, см | 10,0-12,0 | 6,0-8,0 | 20,0-21,0 | 11,0-12,0 |
| Напряжение на ванне, В | 12,0-14,0 | 8,0-10,0 | 22,0-23,0 | 12,0-13,0 |
| $T, ^\circ\text{C}$ | 480-520 | 500-530 | 530-560 | 490-510 |

Из таблицы 3.5 видно, что параметры электрохимического процесса при заданной производительности сильно зависят от конструкции электролизера. На рисунках 3.9 и 3.10 приведены зависимости напряжения на электродах и температуры от времени в рабочем режиме.

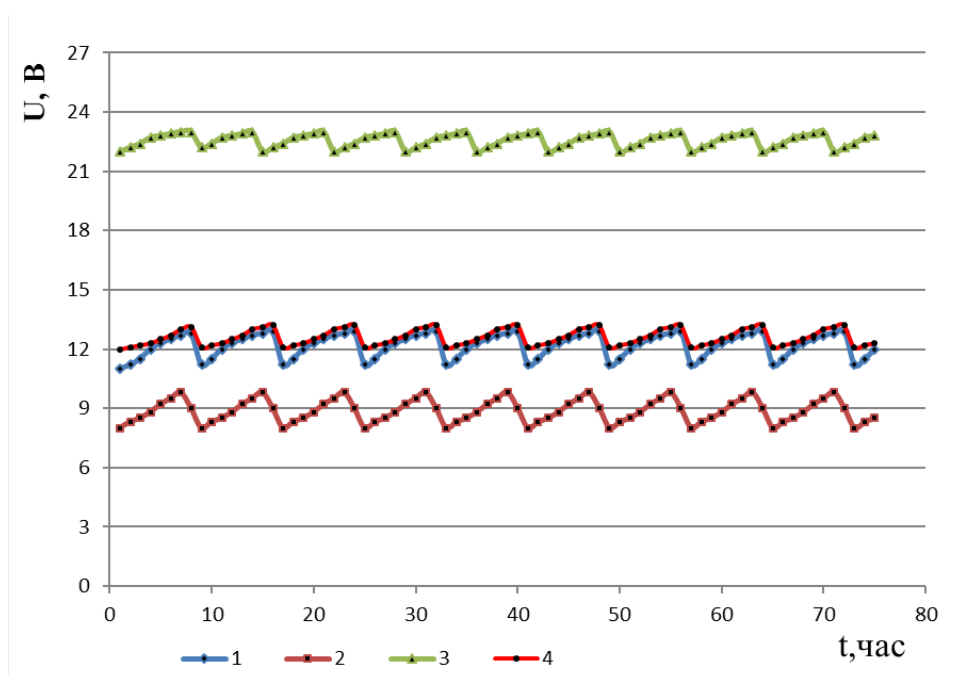


Рисунок 3.10 – Зависимость напряжения от времени

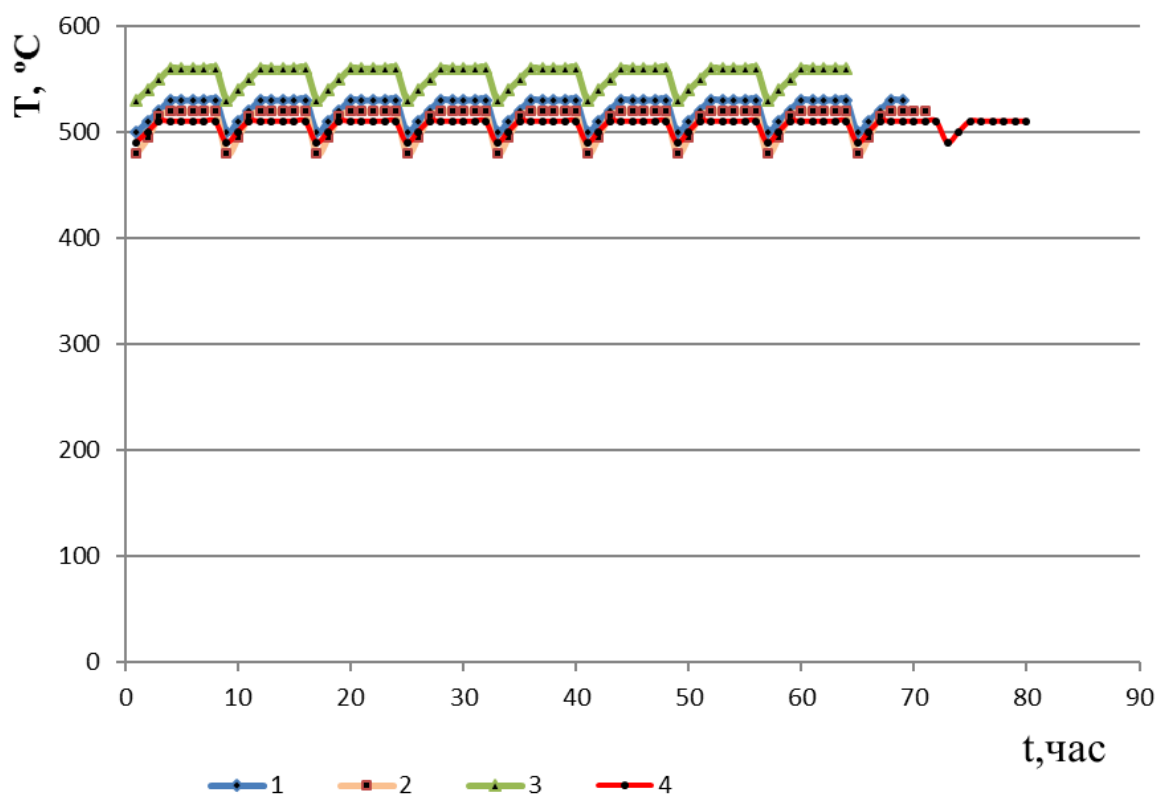


Рисунок 3.11 – Зависимость температуры от времени

Периодичность колебания напряжения и температуры на графиках временных зависимостей соответствуют загрузке сырья и выгрузке готового продукта. Амплитуда колебаний значений напряжения в электролизерах с биполярным электродом (рисунок 3.10 варианты 3 и 4) значительно ниже, чем в электролизерах вариантов других конструкций (рисунок 3.10 варианты 1 и 2). Это обусловлено меньшим колебанием уровня электролита, который определяет рабочую площадь полупогруженного графитового катода. Амплитуда колебаний температуры в электролите наименьшая у электролизера, выполненного по варианту 4 (рисунок 3.10 вариант 4). Это можно объяснить тем, что загрузка сырья производится в специальный приямок, а после плавления черновой свинец попадает в анодное пространство. В других трех вариантах конструкций загрузку сырья осуществляют непосредственно в анодную часть электролизера. Сырье проходит через электролит и попадает в анодный металл, охлаждая и электролит и металл.

Для ресурсных испытаний выбраны два варианта конструкций электролизеров показавших наименьшие величины напряжения на электродах: вариант 2, – электролизер ящичного типа с одним графитовым катодом и двумя жидкометаллическими анодами, разделенными диэлектрическими перегородками по металлам, сообщающимися между собой через слой расплавленного электролита (рисунок 3.2) и вариант 4, – электролизер ящичного типа с жидкометаллическими анодом, биполярным электродом и катодом, разделенными диэлектрическими перегородками, сообщающимися между собой через слой расплава и биполярный электрод с разделенными анодным и катодным электролитом (рисунок 3.4).

3.2.4.2. Ресурсные испытания

Испытания электрохимического аппарата конструктивно изготовленного по варианту 2 провели в течение 14 суток. Ниже приведен интервал технологических параметров, который был опробован при переработке висмутовых съёмов (таблица 3.1), образующихся на ООО "УГМК-Холдинг" на стадии очистки свинца от висмута пирометаллургическим методом:

- анодная плотность тока..... от 0,2 до 0,35А/см²;
- катодная плотность тока.....от 0,4 до 0,7 А/см²;
- массовая доля висмута в аноде.....от 2 до 14 %;
- токот 300 до 500 А;
- общее напряжение на ванне.....8-10 В;
- температура от 500 до 530 °С.

При электрорафинировании на катоде осуществляется разряд ионов свинца до металла. Содержание висмута в катодном металле меняется в интервале от 0,008 мас. % до 0,011 мас. % (таблица 3.6), во время всего периода ведения эксперимента в выбранном режиме.

Таблица 3.6 – Химический состав свинца (катод)

| i_k , А/см ² | t, сут. | Концентрация компонентов, мас. % | | | | | | |
|------------------------------|------------|----------------------------------|--------|-------|---------|-------------|---------|--------|
| | | Sb | Sn | Bi | Fe | As | Ag | Zn |
| 0,4 | 5 | 0,001 | 0,0006 | 0,008 | <0,0003 | <0,000 5 | <0,0005 | 0,001 |
| | 6 | 0,001 | 0,0006 | 0,007 | | | | 0,001 |
| 0,5 | 7 | 0,001 | 0,0005 | 0,008 | | | | 0,0008 |
| 0,6 | 8 | 0,001 | 0,0004 | 0,008 | | | | 0,0007 |
| 0,7 | 9 | 0,001 | 0,0006 | 0,009 | | | | 0,001 |
| | 10 | 0,0008 | 0,0004 | 0,008 | | | | 0,001 |
| | 11 | 0,0006 | 0,0005 | 0,009 | | | | 0,0009 |
| | 12 | 0,0007 | 0,0006 | 0,009 | | | | 0,006 |
| | 13 | 0,0004 | 0,0006 | 0,01 | | | | 0,001 |
| | 14 | 0,0005 | 0,0007 | 0,011 | | | | 0,001 |

На аноде наблюдается накопление сурьмы, висмута, мышьяка, серебра. Содержание висмута в аноде возросло с 1 до 13,5 мас. % (таблица 3.7), при этом концентрация его на катоде была на 2-3 порядка меньше, что согласуется с теоретическими расчетами и поляризационными исследованиями. Концентрация серебра возросла до 0,011 мас. % (таблица 3.7), тем самым показано, что электролитическим рафинированием можно концентрировать драгоценный металл от забалансовых концентраций до значимых величин для дальнейшего его извлечения.

Концентрация цинка, как на катоде, так и аноде, не превышает 0,001 мас. %. Цинк, как наиболее электроотрицательный металл ионизируется в первую очередь и переходит из анода в расплав в виде двухвалентных ионов. В электролите происходит накопление ионов цинка. В время испытаний выделена опытная партия свинца (350 кг) марки С2С по ГОСТ 3778-98.

Таблица 3.7 – Химический состав анодного металла

| i_a , A/cm ² | t, сут | Концентрация компонентов, мас. % | | | | | | |
|------------------------------|-----------|----------------------------------|--------|------|---------|--------|-------|--------|
| | | Sb | Sn | Bi | Fe | As | Ag | Zn |
| 0,2 | 5 | 0,022 | 0,002 | 5,0 | <0,0003 | 0,001 | 0,03 | 0,0005 |
| | 6 | 0,029 | 0,002 | 5,5 | | 0,001 | 0,032 | 0,0005 |
| 0,25 | 7 | 0,035 | 0,002 | 6,0 | | 0,001 | 0,038 | 0,0005 |
| 0,3 | 8 | 0,41 | 0,002 | 6,5 | | 0,001 | 0,045 | 0,0005 |
| 0,35 | 9 | 0,047 | 0,001 | 7,0 | | 0,001 | 0,051 | 0,0007 |
| | 10 | 0,06 | 0,002 | 7,5 | 0,0030 | 0,0012 | 0,057 | 0,0008 |
| | 11 | 0,08 | 0,003 | 8,5 | <0,0003 | 0,0015 | 0,067 | 0,0005 |
| | 12 | 0,102 | 0,002 | 10,0 | <0,0003 | 0,0017 | 0,08 | 0,0007 |
| | 13 | 0,126 | 0,002 | 11,5 | 0,0005 | 0,0022 | 0,09 | 0,0005 |
| | 14 | 0,13 | 0,0018 | 13,5 | 0,0005 | 0,0041 | 0,1 | 0,0005 |

Испытания электролизера ящичного типа с жидкометаллическими анодом, биполярным электродом и катодом (вариант 4, рисунок 3.4) провели в течении 18 суток. Состав сырья (черновой свинец, полученный восстановительной плавкой аккумуляторного лома) представлен в таблица 3.1. Электрохимические превращения в данной конструкции аппарата можно представить следующим образом. На анод загружают черновой свинец. Согласно значениям условных стандартных потенциалов металлов [3] под действием постоянного электрического тока на аноде в первую очередь происходит ионизация свинца по (3.1) и цинка по реакции:



а на поверхности графитовой перегородки происходит восстановление свинца по реакции (3.4). Выделившийся на графитовом электроде свинец стекает в биполярную часть. При этом поверхность металла в средней части электролизера

принимает положительное значение и становится анодом. На нем повторно реализуются процессы (3.1) и (3.6), а на катоде процесс (3.4). В результате ведения электролиза свинец через расплавленную среду переходит с анода на катод, в то время как сурьма, олово, медь, висмут и мышьяк остаются на положительном электроде, постепенно увеличивая свое содержание в анодном сплаве. Цинк ионизирует в хлоридный электролит и остается в нем как составляющая электролита.

Рафинирование вели при следующих технологических параметрах:

- анодная плотность тока..... от 0,3 до 0,5 А/см²;
- катодная плотность тока.....от 0,3 до 0,5 А/см²;
- концентрация сурьмы в анодном сплаве.....от 2 до 26,5 мас. %;
- токот 300 до 500 А;
- общее напряжение на ванне..... 10-13 В;
- температураот 490 до 510 °С.

В процессе рафинирования концентрация сурьмы в катодном металле составила менее 0,002 мас. % (таблица 3.8) и не менялась при дальнейшей работе электролизера в выбранном технологическом режиме.

Таблица 3.8 – Химический состав катодного металла

| i_k , А/см ² | t, сут | Концентрация компонентов, мас. % | | | | | | |
|------------------------------|-----------|----------------------------------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|
| | | Sb | Sn | Bi | Fe | As | Ag | Zn |
| 0,3 | 2 | 0,0008 | 0,0006 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0006 |
| | 4 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0004 |
| 0,4 | 6 | 0,0007 | 0,0005 | 0,001 | 0,0006 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0008 |
| | 8 | 0,0004 | 0,0004 | 0,001 | 0,0006 | 0,00026 | 0,0005 | 0,0007 |
| 0,5 | 10 | 0,001 | 0,0006 | 0,0007 | 0,00025 | 0,0005 | 0,0004 | 0,0005 |
| | 12 | 0,002 | 0,0004 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0004 |
| | 14 | 0,002 | 0,0005 | 0,0008 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0009 |
| | 16 | 0,0015 | 0,0006 | 0,001 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0006 |
| | 18 | 0,0011 | 0,0006 | 0,001 | 0,0003 | 0,0005 | 0,0005 | 0,001 |

Таблица 3.9 - Химический состав анодного металла

| i_a , A/cm ² | t, сут | Концентрация компонентов, мас. % | | | | | | |
|------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|------|---------|------|-------|--------|
| | | Sb | Sn | Bi | Fe | As | Ag | Zn |
| 0,3 | 2 | 2,3 | 0,002 | 0,06 | <0,0003 | 0,03 | 0,005 | 0,0008 |
| | 4 | 5,5 | 0,002 | 0,13 | 0,0005 | 0,08 | 0,012 | 0,0003 |
| 0,4 | 6 | 6,7 | 0,002 | 0,16 | 0,0005 | 0,10 | 0,014 | 0,0007 |
| | 8 | 8,6 | 0,002 | 0,20 | 0,0005 | 0,14 | 0,017 | 0,0005 |
| 0,5 | 10 | 5,7 | 0,002 | 0,13 | 0,0005 | 0,09 | 0,008 | 0,0008 |
| | 12 | 6,4 | 0,002 | 0,14 | 0,0030 | 0,10 | 0,009 | 0,0008 |
| | 14 | 13,2 | 0,002 | 0,29 | <0,0003 | 0,22 | 0,022 | 0,0006 |
| | 16 | 22,9 | 0,002 | 0,36 | <0,0003 | 0,25 | 0,040 | 0,0007 |
| | 18 | 26,5 | 0,002 | 0,43 | 0,0025 | 0,31 | 0,040 | 0,0005 |

В анодном металле за время испытаний концентрация сурьмы увеличилась до 26,5 мас. %, висмута до 0,43 мас. %, мышьяка до 0,31 мас. % и серебра до 0,04 мас. % (таблица 3.9).

В результате испытаний получены опытные партии катодного свинца, соответствующего марки С1 (250 кг) по ГОСТу 3778-98 при плотности тока 0,3-0,4 A/cm² и С2 (300 кг) по ГОСТу 3778-98 при плотности тока 0,5 A/cm².

Экспериментальные испытания данной конструкции электролизера показали, что происходит эффективное разделение свинца и металлов-примесей. На катоде можно получать товарный продукт в виде марочного свинца, а на аноде сплав свинец-сурьма. Незначительное повышение плотности тока приводит к увеличению содержания сурьмы в катодном свинце. Возможно, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического анода может отличаться от значений средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность.

3.2.5. Изменение токовой нагрузки по поверхности жидкометаллического электрода

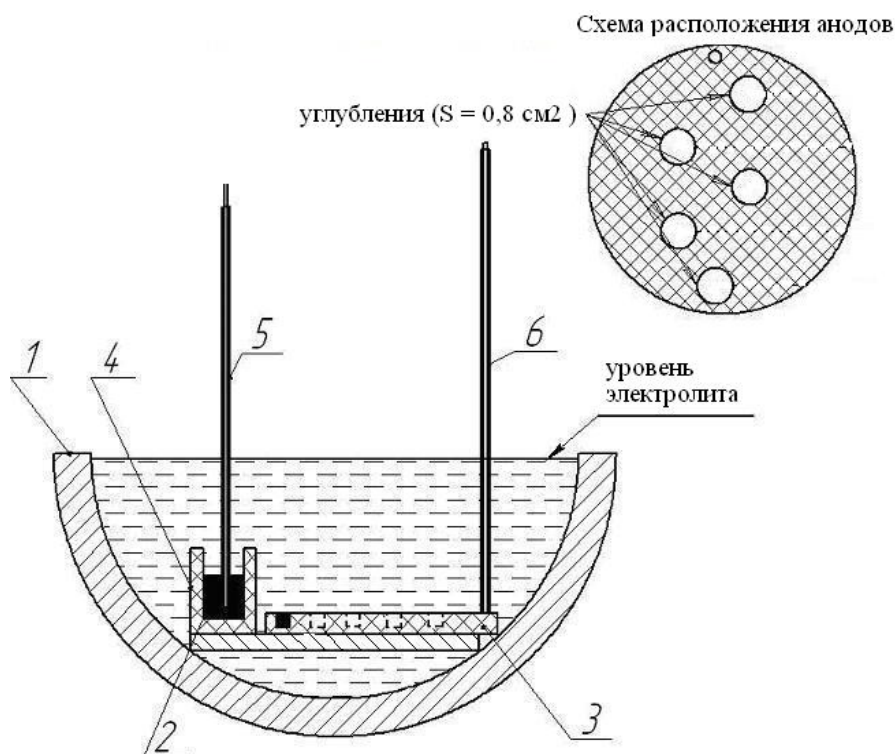
Изменение токовой нагрузки по поверхности жидкометаллического электрода и в объеме электролита негативно сказывается на работе электролизера. В частности, неравномерность токовой нагрузки может способствовать перегреву электролита и разряду примесей, которые будут снижать качество получаемого свинца. Перегрев расплавленного электролита приведет, к изменению состава солевой смеси за счет высокой летучести хлорида свинца. Следовательно, необходимо установить влияния основных факторов на электрическое поле в электролизере.

Изменение токовой нагрузки в электролизете типа «тигель в тигле» изучали методом непосредственного измерения распределения металла в зависимости от межполюсного расстояния и методом построения электрического поля [310-315].

3.2.5.1. Метод прямого измерения распределения тока

В зависимости от межэлектродного расстояния, с постоянным режимом электролиза, определены значения выхода по току (ВТ) растворения металлического свинца в электролите $KCl-PbCl_2$.

Эксперименты проводили в электролитической ячейке, изображенной на рисунке 3.12.



1 – корундовая чашка; 2 – катодный свинец; 3 – графитовая пластина (анод); 4 – алундовый тигель; 5 – катодный токоподвод; 6 – анодный токоподвод

Рисунок 3.12 – Схема электролитической ячейки

Катодом служил свинец, который загружали в тигель 4 и помещали на дно корундовой чаши 1. Анод выполнен из графита 3, изолированного диэлектриком, в котором высверлены ямки ($d = 5$ мм, $h = 12$ мм) на определенном удалении от катода L . В каждую ямку загружали по 5 граммов свинца. Токоподводы 5 и 6 изготовлены из стальных стержней ($d = 4$ мм). От расплава токоподводы экранировали кварцевыми трубками. Средняя анодная плотность тока $i_a = 0,62$ А/см² и $T = 823$ К. Катодный ВТ и анодный ВТ определяли по привесу и убыли свинца, соотнесенного к количеству электричества. Удельное электросопротивление графита при выбранных экспериментальных условиях составляют 11 Ом/м [316], а удельное сопротивление электролита больше этой величины на 2 порядка. При расчете сопротивления электролита ($R_{эл}$) сопротивлением графита в цепи от токоподвода до жидкометаллических анодов пренебрегали.

Применяя закон Фарадея:

$$Q = \frac{F \cdot m_{\text{теор}} \cdot z}{A}, \quad (3.7)$$

где Q – количество пропущенного электричества, А·ч; $F = 26,8$ А·ч [317]; $m_{\text{теор}}$ – убыль веса анодного металла, г; $z = 2$ – средняя валентность ионов свинца в электролите; $A = 207,2$ – атомный вес свинца, находили $m_{\text{теор}}$. По количеству убыли веса анодного металла, полученного после эксперимента, используя выражение:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{теор}}}{m_{\text{практ}}} \cdot 100\%, \quad (3.8)$$

определяли анодный ВТ. В условиях эксперимента значение анодного ВТ, рассчитанного на общую массу растворившегося металла из всех углублений, составляло 100%.

Полученные результаты экспериментов приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты экспериментов

| анод | $L \times 10^3$, м | $m_{\text{раств.Рв}} \times 10^3$, кг | ВТ _а , % |
|------|---------------------|--|---------------------|
| A1 | 10 | 3,50 | 121 |
| A2 | 17 | 3,35 | 116 |
| A3 | 28 | 2,30 | 80 |
| A4 | 40 | 2,10 | 72 |
| A5 | 48 | 2,00 | 69 |

По результатам опыта рассчитывалось падение напряжения в электролите, сопротивление электролита, и распределение плотности тока по следующим уравнениям:

$$R_{\text{эл}} = \frac{L}{\kappa \cdot S_{\text{эл}}} \quad (3.9)$$

где $R_{\text{эл}}$ – сопротивление слоя электролита, Ом;

L – расстояние между крайними точками катода и анода, м;

κ – удельная электропроводность электролита (при 823 К составляет 127,3 Ом⁻¹·м⁻¹ [80]);

$S_{\text{эл}}$ – площадь электролита, через которую проходит постоянный ток, м².

$$\Delta U_{\text{эл}} = I \cdot R_{\text{эл}} \quad (3.10)$$

При условии, что количество пропущенного электричества есть величина постоянная ($Q = \text{const}$), определяли распределение постоянного тока по отношению:

$$I_i / I_{i-1} = m_i / m_{i-1} \quad (3.11)$$

С учетом закона Кирхгофа:

$$I_{\text{общ}} = \sum I_i \quad (3.12)$$

зная площадь рабочей поверхности каждого анодного отверстия ($S = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$), рассчитывали распределение плотности тока. Результаты расчетов представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты расчетов распределения плотности тока

| анод | $\Delta U_{\text{эл}}$, В | $R_{\text{эл}}$, Ом | i_a , А/м ² |
|------|----------------------------|----------------------|--------------------------|
| A1 | 0,016 | 0,025 | 8200 |
| A2 | 0,121 | 0,042 | 7800 |
| A3 | 0,167 | 0,069 | 5400 |
| A4 | 0,240 | 0,099 | 4900 |
| A5 | 0,288 | 0,119 | 4600 |

Представляет особый интерес распределение плотности тока при увеличении межэлектродного расстояния (рисунок 3.13). На расстоянии 10 – 17 мм от катода анодная плотность тока снижается от 8200 до 7800 А/м², т.е. приблизительно на 5 %. При удалении от катода на 28 мм наблюдается резкое

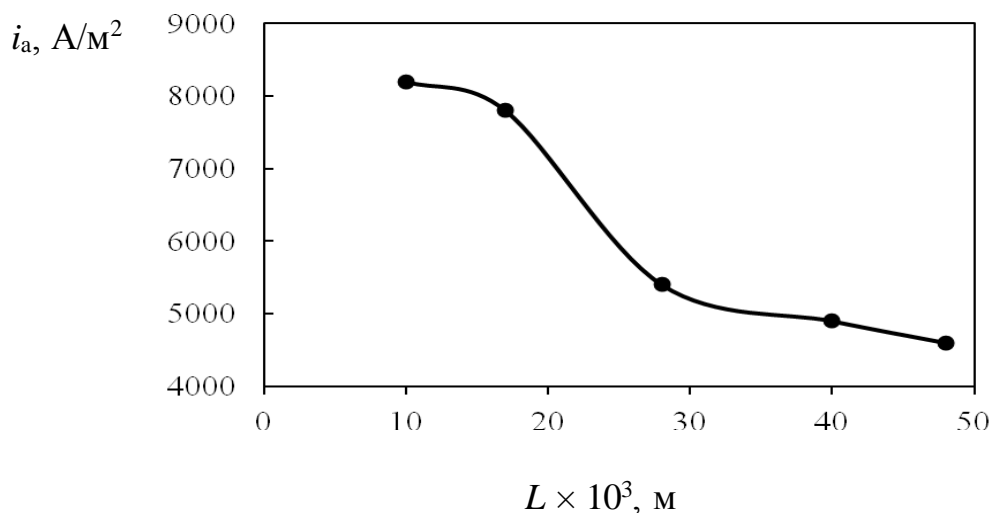


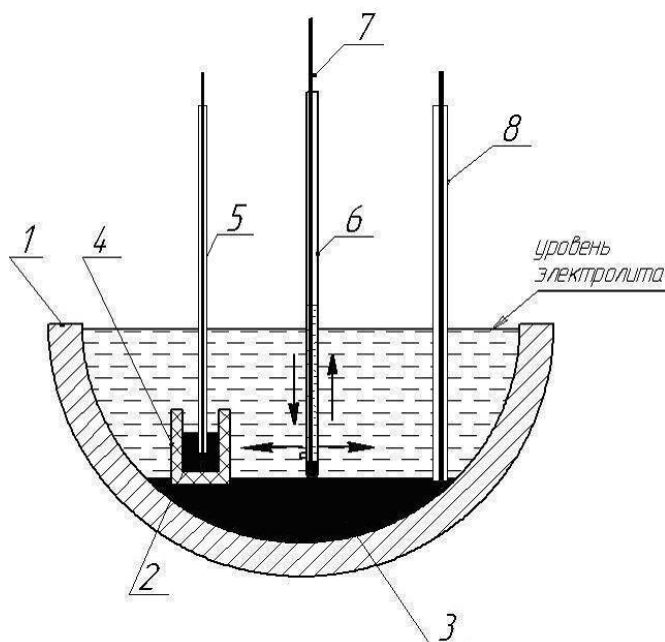
Рисунок 3.13 – Распределение плотности тока по поверхности свинцового анода

падение плотности тока практически в 1,5 раза. Затем плотность тока на расстоянии 30 – 48 мм от катода изменяется незначительно.

Вблизи катода анодная плотность тока в 1,3 раза больше среднегеометрической плотности тока. В самой отдаленной точке на расстоянии 48 мм анодная плотность тока ниже среднегеометрической в 1,35 раза. При увеличении межэлектродного расстояния всего на 4 см происходит снижение анодной плотности тока почти в 2 раза.

3.2.5.2. Метод построения электрического поля

По строго определенной конфигурации проведено измерение разности потенциалов между анодом и свинцовым зондовым электродом, который перемещали в горизонтальной плоскости и по высоте ячейки. Опыты проводили в ячейке, изображенной на рисунке 3.14, в атмосфере воздуха.



1 – чаша из корунда; 2 – катод; 3 – анод; 4 – тигель из алунда; 5 – токоподвод к катоду; 6 – зонд; 7 – молибденовая проволока; 8 – анодный токоподвод

Рисунок 3.14 – Схема электролитической ячейки

В алундавый тигель 4 опускали свинец марки С1 2 и ставили в корундовую чашу 1, на дно этой чаши заливали анодный свинец 3. Зонд 6 изготовлен из кварцевой пробирки с впаянной кварцевой трубкой для диафрагмы. В пробирку загружали электролит KCl-PbCl_2 и свинец. Электролиты зондового электрода и рабочего пространства разделены диафрагмой. Перед началом эксперимента ячейку выдерживали в печи в течении 30 минут ($E_{\text{равн}} = 0,000 \pm 0,001 \text{ В}$), затем включали токовую нагрузку в гальваностатическом режиме ($i_a = 5 \text{ А/см}^2$ при $T = 823 \text{ К}$) на 30 минут до установления стационарного потенциала. Выключали ток и измеряли равновесные потенциалы электродов. При значениях разности потенциалов между анодом и зондом $E = 0,000 \pm 0,001 \text{ В}$, вновь включали ток 20 А и через 5-10 мин измеряли омическое падение напряжения внутри поля по заранее заданным разрезам Р (рисунок 3.15).

По результатам измерения потенциалов и геометрических преобразований строили электрическое поле ячейки – эквипотенциальные и

силовые линии, делали расчет распределения токовой нагрузки по поверхности электрода (анода).

Результаты измерений для всех разрезов P_1, P_2, P_3 и т.д. (рисунок 3.15) приведены в таблицах 3.12 – 3.14. В таблице 3.12 представлены потенциалы, полученные в разрезах $P_1 – P_5$, расположенных перпендикулярно катоду. В таблице 3.13 представлены значения потенциалов в разрезах $P_6 – P_{10}$ (по кольцу внутренним диаметром 0,05 м) на разной высоте от анодного свинца. В таблице 3.14 показаны значения потенциалов для разрезов $P_{11} – P_{15}$ (по кольцу внутренним диаметром 0,065 м) на разной высоте от анодного свинца.

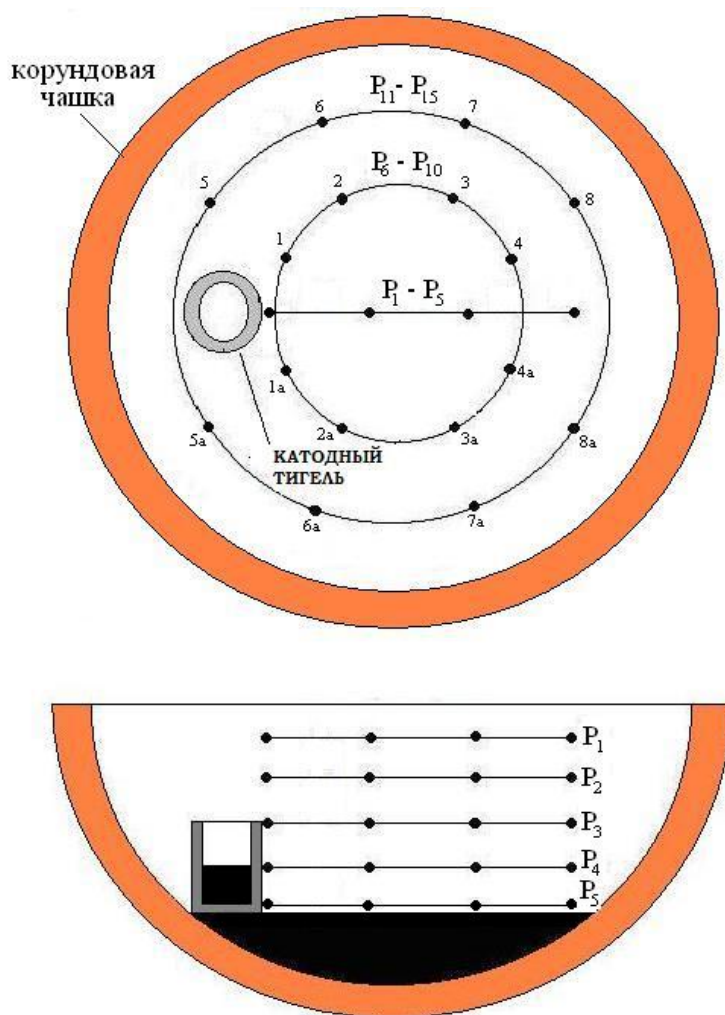


Рисунок 3.15 – Расположение точек измерения потенциалов в ячейке

Таблица 3.12 – Значения потенциалов, полученные в разрезах $P_1 - P_5$, расположенных перпендикулярно катоду

| Разрезы P | $H \times 10^3$, м | Значение потенциала E , В | | | |
|--------------|---------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|
| | | $L = 0$ | $L = 10$ | $L = 20$ | $L = 40$ |
| P_5 | 0 | 1,086 | 0,947 | 0,766 | 0,722 |
| P_4 | 5 | 1,206 | 1,050 | 0,800 | 0,747 |
| P_3 | 10 | 1,545 | 1,148 | 0,876 | 0,765 |
| P_2 | 15 | 1,680 | 1,186 | 0,920 | 0,805 |
| P_1 | 20 | 1,725 | 1,263 | 0,936 | 0,870 |

Где H – высота, м;

L – отрезок от катода и места замера потенциала на диаметре, мм.

Таблица 3.13 – Результаты измерений в разрезе $P_6 - P_{10}$

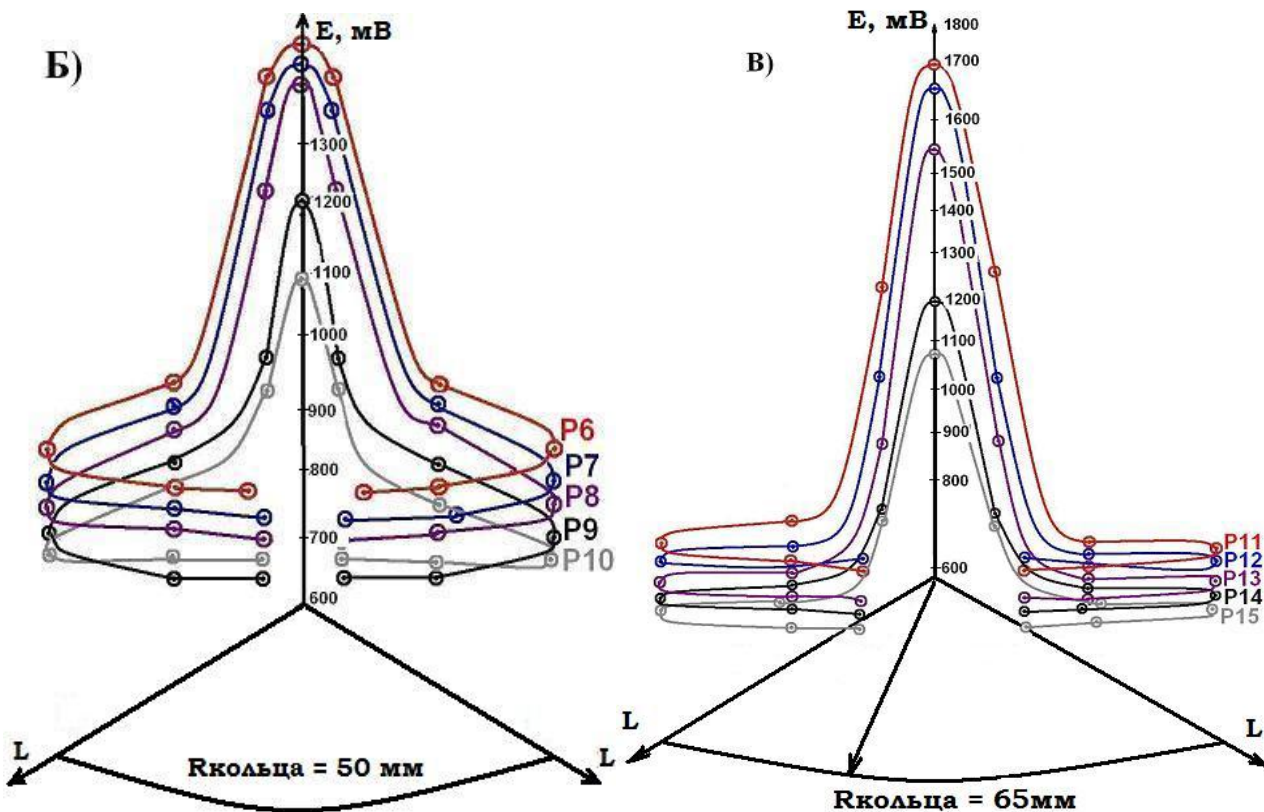
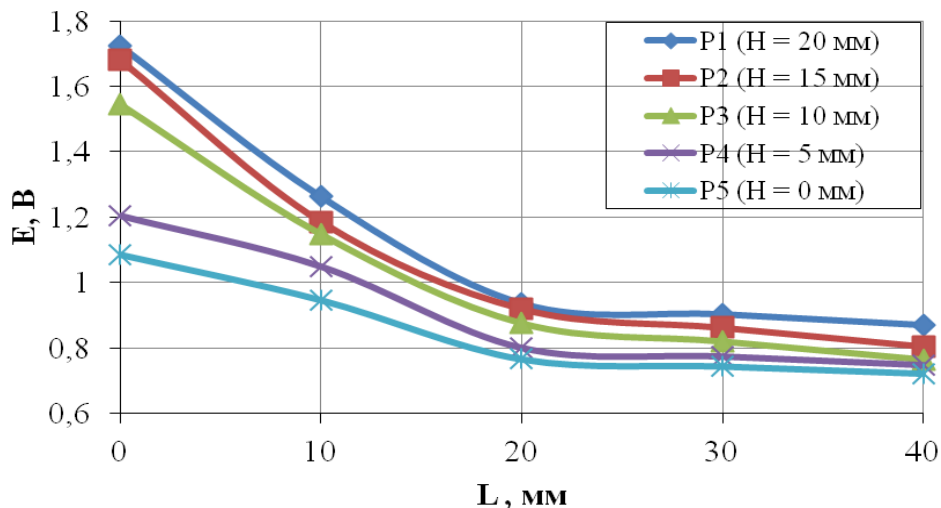
| Разрезы P | $H \times 10^3$, м | Значение потенциала E , В | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 0 | 1/1a | 2/2a | 3/3a | 4/4a |
| P_{10} | 0 | 1,086 | 0,940 / 0,942 | 0,855 / 0,847 | 0,750 / 0,750 | 0,713 / 0,713 |
| P_9 | 5 | 1,206 | 1,000 / 0,992 | 0,900 / 0,897 | 0,743 / 0,747 | 0,700 / 0,731 |
| P_8 | 10 | 1,545 | 1,250 / 1,249 | 0,958 / 0,958 | 0,808 / 0,803 | 0,727 / 0,727 |
| P_7 | 15 | 1,680 | 1,383 / 1,375 | 1,019 / 0,999 | 0,856 / 0,856 | 0,765 / 0,761 |
| P_6 | 20 | 1,725 | 1,508 / 1,512 | 1,063 / 1,063 | 0,870 / 0,865 | 0,800 / 0,801 |

Таблица 3.14 – Значения потенциалов в разрезе $P_{11} - P_{15}$

| Разрезы P | $H \times 10^3$, м | Значение потенциала E , В | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 0 | 5/5a | 6/6a | 7/7a | 8/8a |
| P_{15} | 0 | 1,086 | 0,792 / 0,795 | 0,760 / 0,738 | 0,731 / 0,738 | 0,704 / 0,698 |
| P_{14} | 5 | 1,206 | 0,800 / 0,798 | 0,754 / 0,749 | 0,695 / 0,690 | 0,673 / 0,673 |
| P_{13} | 10 | 1,545 | 0,959 / 0,944 | 0,766 / 0,766 | 0,738 / 0,731 | 0,687 / 0,685 |
| P_{12} | 15 | 1,680 | 1,100 / 1,090 | 0,813 / 0,815 | 0,791 / 0,791 | 0,714 / 0,714 |
| P_{11} | 20 | 1,725 | 1,290 / 1,330 | 0,863 / 0,851 | 0,803 / 0,799 | 0,725 / 0,721 |

Для всех разрезов построены кривые распределения потенциалов в координатах $E - L$ (рисунок 3.16).

(A)



а) разрезы P₁ – P₅; б) разрезы P₆ – P₁₀; в) разрезы P₁₁ – P₁₅

Рисунок 3.16 – Кривые распределения потенциалов вдоль разрезов:

Перенося значения потенциалов из кривых рисунка 3.16 на сетку разрезов P рисунка 3.15, легко построить эквипотенциальные линии S во всем поле

(рисунок 3.17). После этого в разных областях наносят несколько произвольных силовых линий N , нормальных к эквипотенциальным линиям S (построение с помощью зеркальной линейки). На рисунке 3.17 пунктиром показаны такие линии от N_1 до N_7 . Измеряя длину этих силовых линий и расстояния до пересечения их с эквипотенциальными линиями, построим кривые распределения потенциалов вдоль линий N – рисунок 3.18. Тангенс угла наклона касательной в любой точке такой кривой дает градиент потенциала в соответствующей точке поля dE/dl (где l – длина линии N).

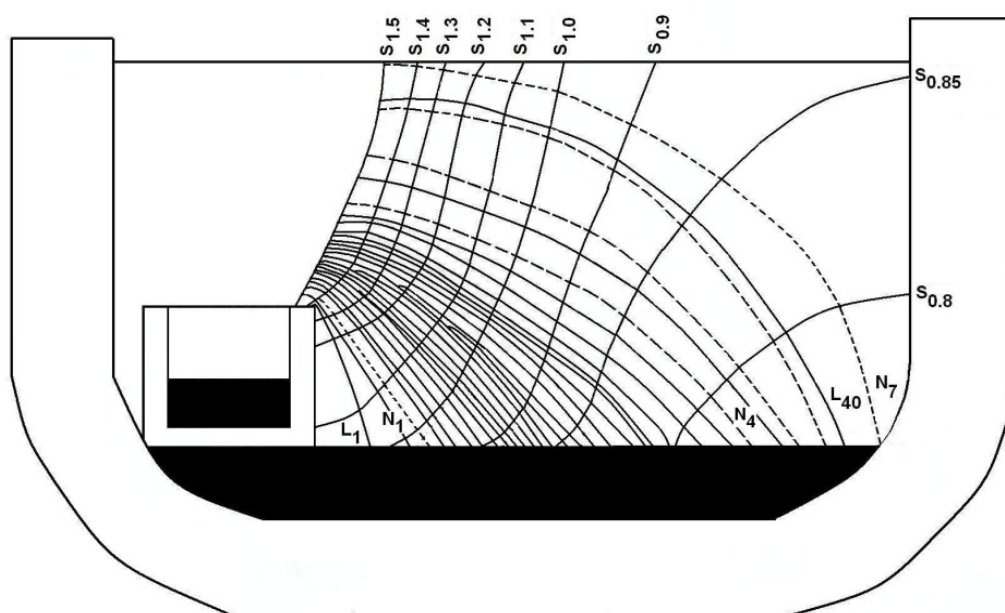


Рисунок 3.17 – Электрическое поле ячейки

На рисунке 3.17 три эквипотенциальные линии – $S_{1.1}$, $S_{1.0}$ и $S_{0.9}$ пересекают все поле. Из рисунка 3.18 определили градиенты потенциала в точках пересечения эквипотенциальных линий $S_{1.1}$, $S_{1.0}$ и $S_{0.9}$ с силовыми линиями N . Разворачивая линии S в прямые и измеряя их длину, строим кривые распределения значений dE/dl вдоль линий S (рисунок 3.19).

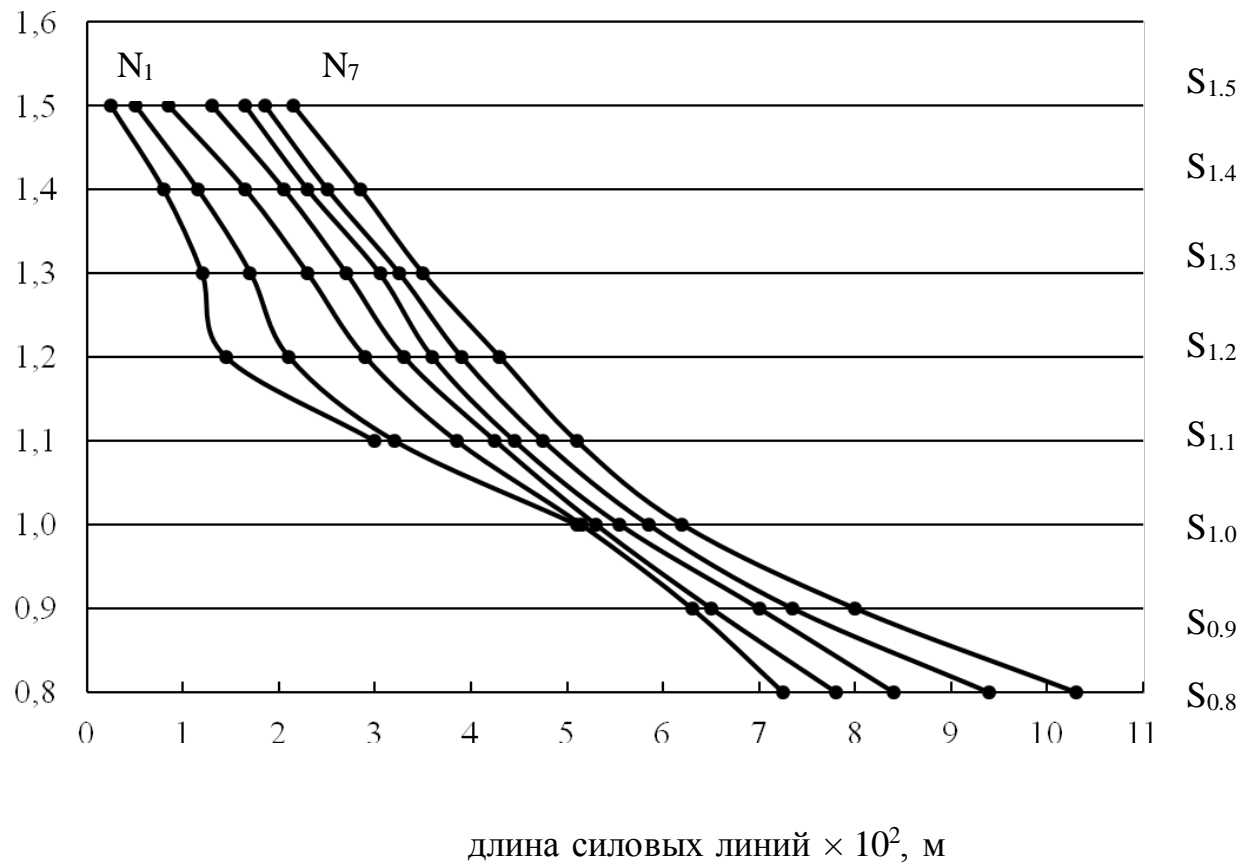


Рисунок 3.18 – Кривые распределения потенциалов вдоль силовых линий

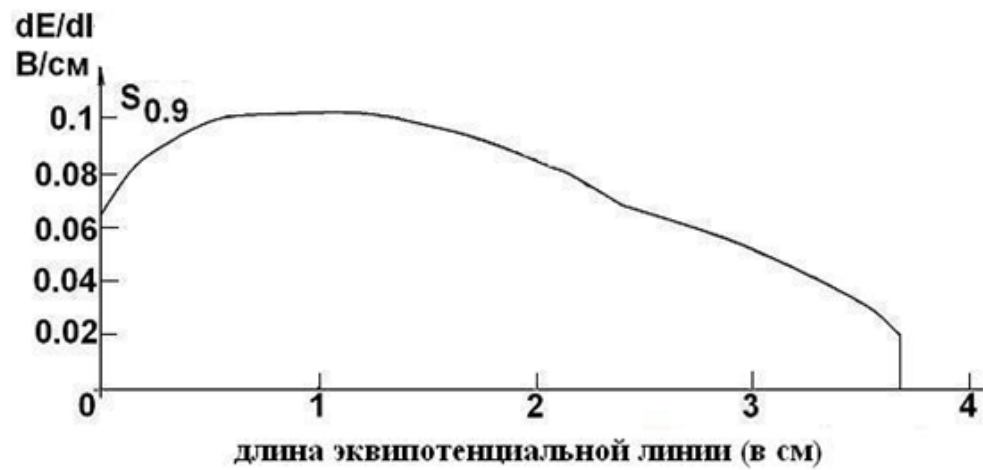
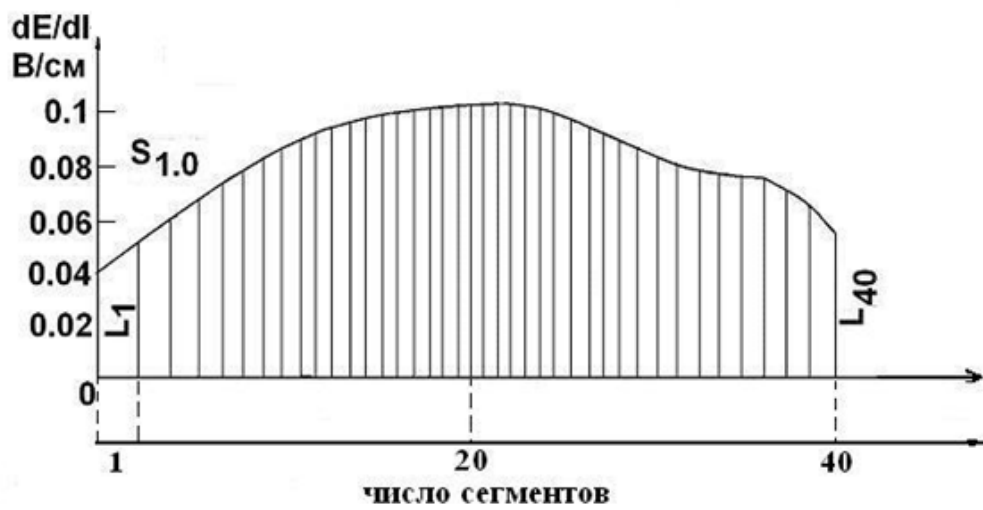
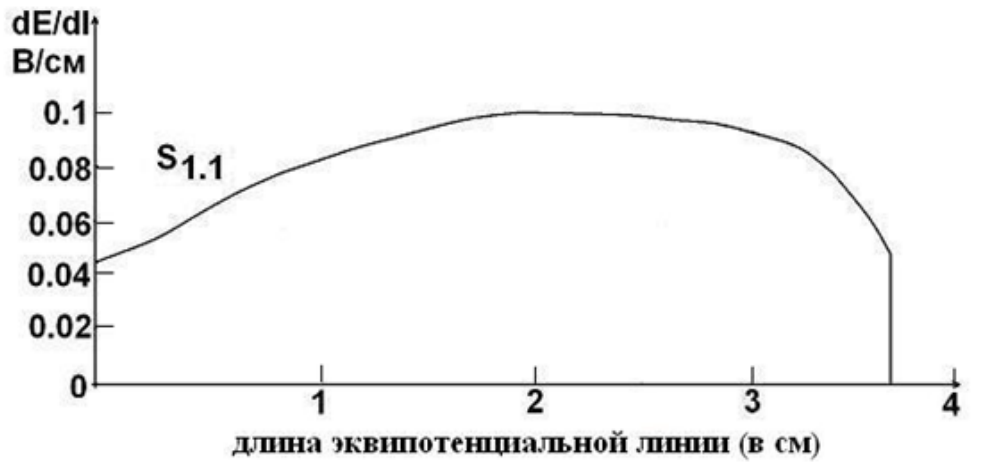


Рисунок 3.19 – Кривые распределения градиентов потенциала вдоль эквипотенциальных линий

Из закона Ома записанного в форме:

$$I = \chi \cdot \int \frac{\partial E}{\partial l} ds \quad (3.13)$$

(где I – сила тока; χ – удельная электропроводность; s – длина эквипотенциальной линии S), заметно, что величина интеграла в уравнении 3.13 пропорциональна площади диаграмм рисунка 3.19. Так как, для $S_{1.1}$, $S_{1.0}$ и $S_{0.9}$, пересекающих все поле, сила тока одинакова ($I = 20$ А), то и площади диаграмм рисунка 3.19 должны быть равны. Действительно, расчет указанных площадей дал следующие результаты:

$$z_{1.1} = 2822 \text{ мм}^2; \quad z_{1.0} = 2910 \text{ мм}^2; \quad z_{0.9} = 2835 \text{ мм}^2.$$

Диаграмму $z_{1.0}$ подвергли разбиению на участки с одинаковой площадью, соответствующих токовой нагрузке 0,5 А. Абсциссы границ участков дают точки пересечения кривой $S_{1.0}$ с линиями тока, которые ограничивают силовые трубки по 0,5 А каждая. Переносим эти точки на кривую $S_{1.0}$ рисунка 3.17 и проводим через них силовые линии L , соблюдая перпендикулярность к эквипотенциальным линиям, вплоть до пересечения с анодом.

Отношение токовой нагрузки единичной трубки ($I = 0,5$ А) к его размеру дает среднюю токовую нагрузку на данном элементе разбиения. На рисунке 3.20 нанесен график расположения токовой нагрузки по длине анода. Видно, что токовая нагрузка распределяется по электроду неравномерно. Максимальные значения силовой нагрузки находятся на расстоянии 1-2 см от катода, где плотность тока достигает 9000 А/м². Ближе к катоду образуется

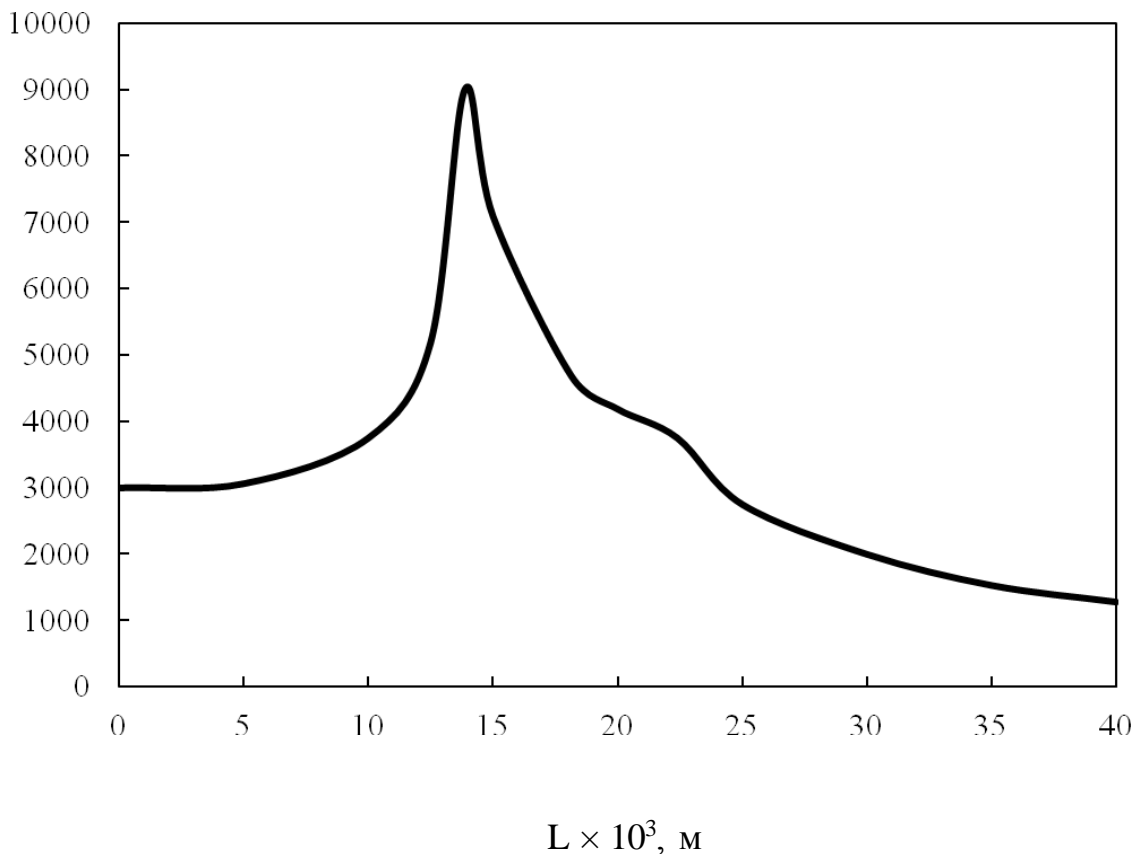
$i_a, \text{A/m}^2$ 

Рисунок 3.20 – Распределение плотности тока по поверхности свинцового жидкометаллического анода

«застойная зона» с плотностью тока ниже в два раза (3000 A/m^2) по отношению к расчетной. На расстоянии далее 3 см от края катодного тигля плотность тока ниже теоретической (рассчитанной на всю геометрическую поверхность) более чем в три раза.

Плотность тока неравномерно распределяется по площади сечения прохождения токовой нагрузки на участке над границей катода. Максимальное значение токовой нагрузки находится на высоте 0,5 см от тигля, где плотность тока достигает 10000 A/m^2 , что превышает среднегеометрическую плотность тока в 2 раза.

3.2.5.3. Температурная зависимость

На рисунке 3.21 (а) и 3.21 (б) представлены электрическое поле электрохимической ячейки при температуре $T = 723$ К и изменение токовой нагрузки по жидкометаллическому аноду при выбранных значениях температуры расплава $T = 723, 773, 823$ К.

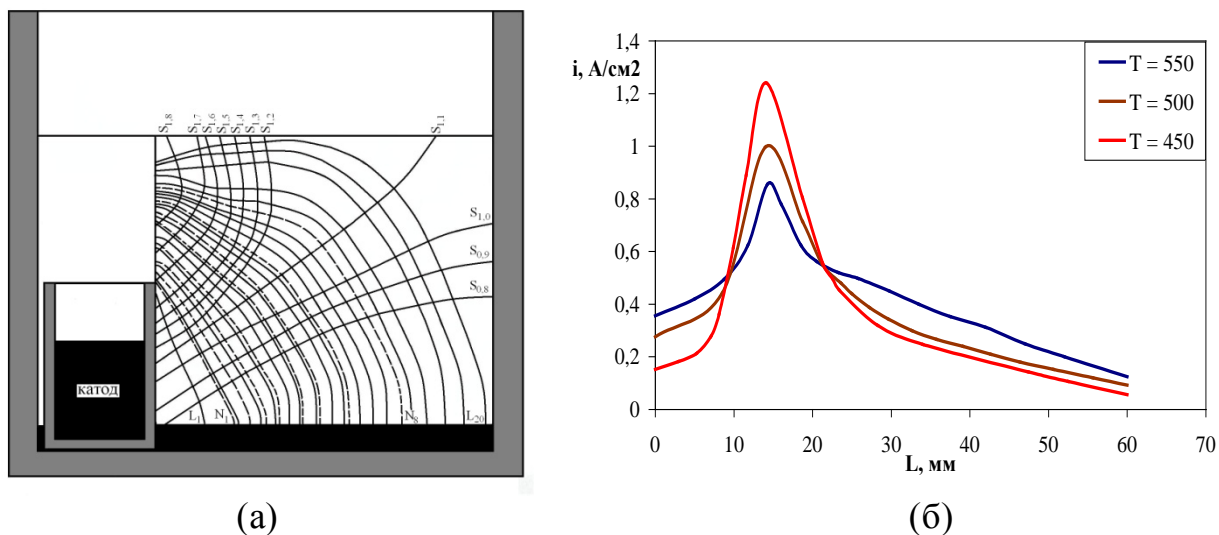


Рисунок 3.21 – (а) Электрическое поле ячейки при 723 К, (б) распределение плотности тока по поверхности свинцового жидкометаллического анода в зависимости от температуры

Из рисунка 3.21 (б) видно, что плотность тока распределяется по поверхности электрода неравномерно. При всех значениях температуры максимальная плотность тока реализуется на расстоянии 1-2 см от края катодного тигля, а на близком расстоянии возникает так называемая «застойная зона» вследствие экранирования поверхности анода краем катодного тигля. Дикусар с соавторами [318], исследовавшие распределение тока в водных средах при интенсивных режимах электроосаждения (в различных гидродинамических условиях), также приводят схожие тенденции изменения плотности тока.

На расстоянии более 3 см плотность тока снижается почти в 3,5 раза по сравнению со средней плотностью тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность.

На рисунке 3.22 графически показаны температурные зависимости пиковых значений плотностей тока и плотностей тока в застойной зоне вблизи катода в сравнении со средней плотностью тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность.

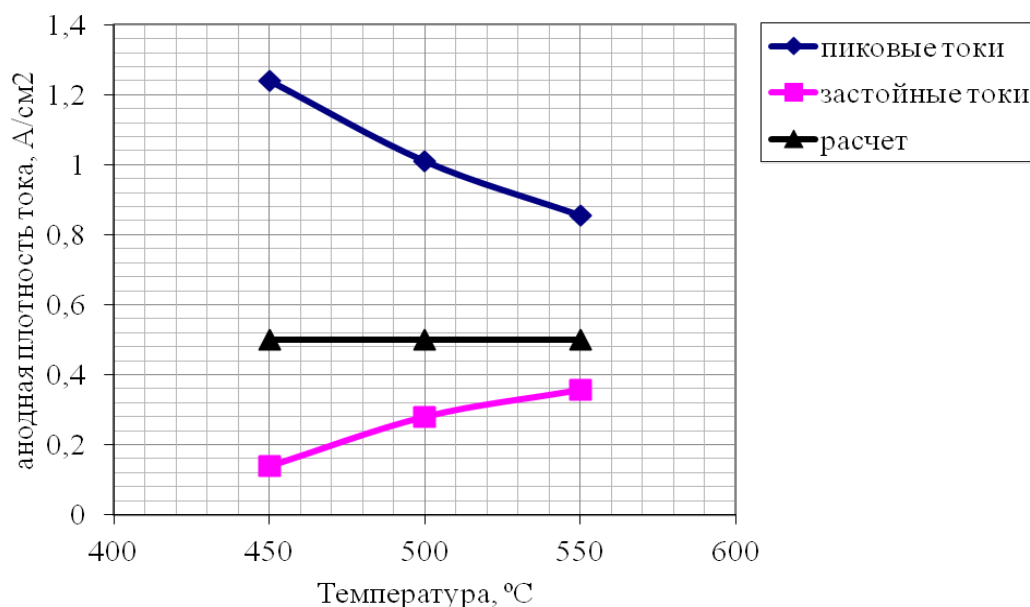


Рисунок 3.22 – Зависимость пиковых значений плотности тока и плотностей токов в застойной зоне от температуры

По мере увеличения температуры линия максимальных плотностей тока и линия плотностей тока в застойной зоне приближаются к среднему значению плотности тока, что обусловлено повышением электропроводности расплава с ростом температуры исследуемой системы. В таблице 3.15 представлены значения электропроводности [105] и вязкости [319] эквимольной смеси хлоридов калия и свинца.

Таблица 3.15 – Температурная зависимость удельной электропроводности и вязкости расплава KCl-PbCl₂ [105, 319]

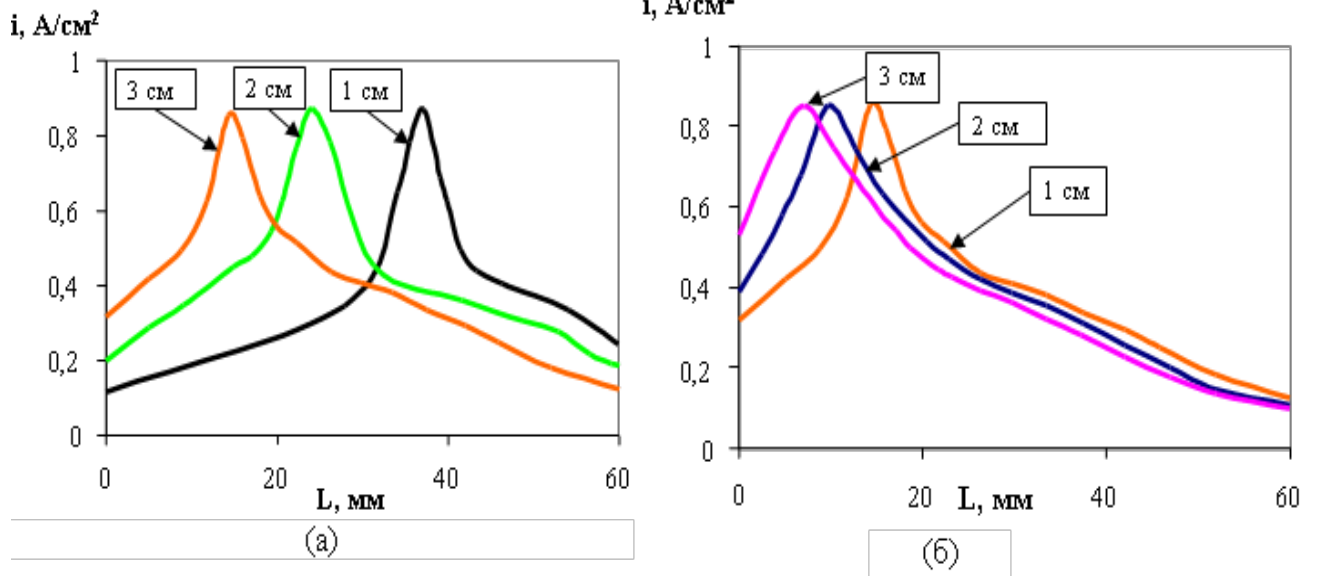
| Температура расплава, К | Вязкость, сПз | Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ × м ⁻¹ |
|-------------------------|---------------|---|
| 723 | 1,67 | 93,8 |
| 773 | 1,55 | 110,5 |
| 823 | 1,45 | 128,6 |

Следует также отметить, что с увеличением температуры значение тока пика уменьшается, а значение плотности тока в застойной зоне вблизи катода увеличивается, что указывает на более равномерное расположение токовой нагрузки по электроду.

3.2.5.4. Конструкция электрохимической ячейки

Для выяснения характера влияния геометрии расположения электродов в электролизере на распределение объемной плотности тока при электролизе свинца в хлоридном электролите было предложено варьировать уровни металла на электродах. Применили три уровня катода: 1, 2 и 3 см (уровень анода в этих исследованиях поддерживался 1 см от дна ячейки), и три значения высоты анодного металла: 1, 2 и 3 см при уровне катодного металла 3 см.

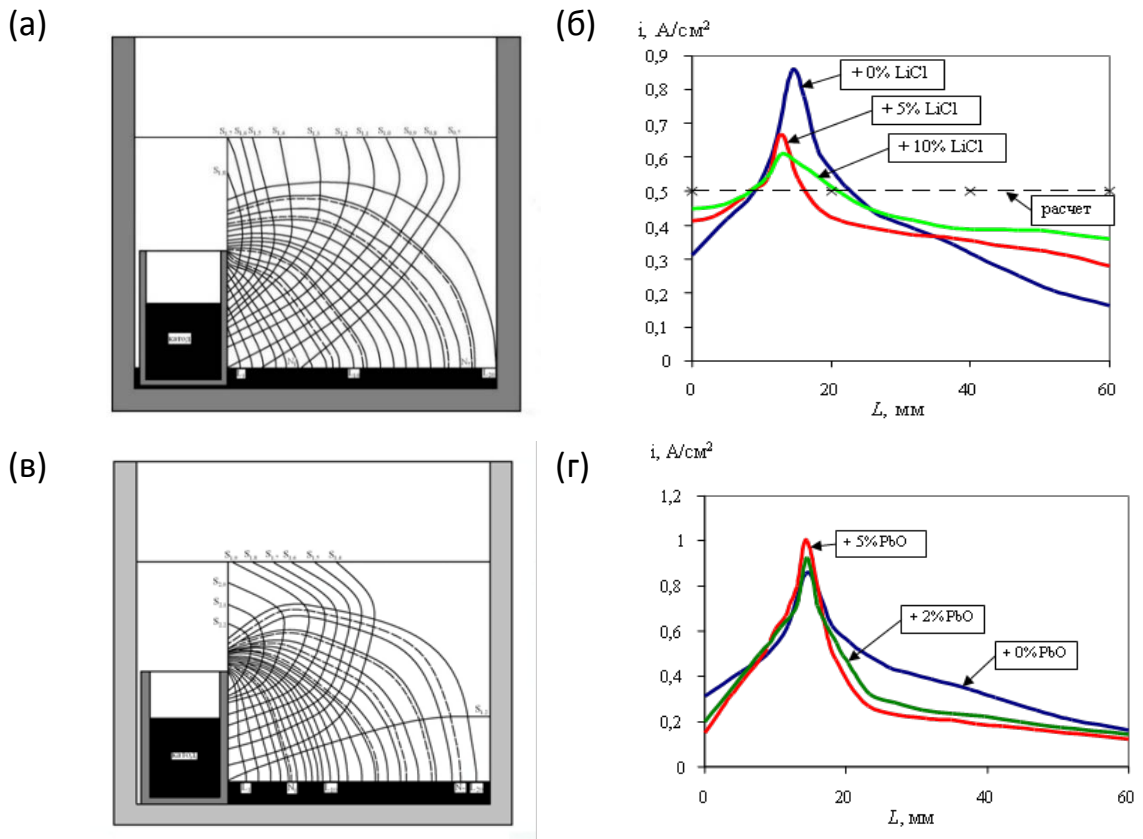
На рисунке 3.23 показано изменение распределения плотности тока над поверхностью жидкометаллического анода в зависимости от геометрии электрохимической ячейки при температуре расплава $T = 823$ К. Графическая зависимость (рисунок 3.23) наглядно показывает тенденцию изменения распределения токовой нагрузки по электродной поверхности с изменением уровней металла в электродных пространствах. Из кривых распределения тока видно, что с увеличением уровня катодного свинца пиковые значения плотности тока перемещаются от катода вглубь ячейки. Таким образом, длина «застойной зоны» увеличивается. Уменьшение уровня анодного свинца способствует к удалению пика плотности тока от катода.



(а) катодный и (б) анодный

Рисунок 3.23 – Распределение плотности тока над поверхностью свинцового жидкометаллического анода в зависимости от уровня свинца

На рисунке 3.24 представлены электрические поля электрохимической ячейки в



Добавки: (а,б) LiCl и (в,г) PbO

Рисунок 3.24 – Электрическое поле ячейки (а, в) и распределение плотности тока по поверхности свинцового жидкометаллического анода (б, г)

объеме расплавленного электролита на основе KCl-PbCl_2 с добавкой (а) 10 мас.% хлорида лития и (в) 5 мас.% оксида свинца (II), а также графическая зависимость поверхностного расположения i_a в зависимости от добавок (б) LiCl и (г) PbO в расплав.

Влияние хлористого лития проявляется в следующем. Увеличение концентрации лития снижает пик плотности тока от 8600 А/м^2 в электролите без добавки LiCl до 6100 А/м^2 в электролите с добавкой 10 мас.% LiCl , т.е. приблизительно на 30%. Важно отметить, что плотность силовых линий концентрируется вблизи кромки катодного тигля, а затем распространяются по всему объему электролита.

Введение в состав электролита оксида свинца (2, 5% мас.) делает максимальные значения токовой нагрузки более узкими, пики токовой нагрузки увеличивает как результат снижения электропроводности расплава [65].

Во экспериментах по исследованию изменений токовой нагрузки в объеме электролита наблюдается схожий характер. Возникновение застойной зоны в полной мере описывается законами гидродинамики [320-322].

При поляризации жидких электродов вследствие подвижности межфазных границ электродов с электролитами наряду с естественной конвекцией развивается межфазная конвекция, обусловленная эффектом Марангони [323]. Проявлением эффекта Марангони объясняются малые толщины диффузионного слоя при поляризации жидких свинцовых электродов и хорошо известное явление полярографических максимумов [324-325]. В нашем случае возможно движение межфазной границы, обусловленное неоднородностью межфазного натяжения, возникающего как следствие неравномерной токовой нагрузки в разных частях электрода (макроэффект Марангони).

В объеме электролита также, как и на поверхности электрода возникают уплотнения силовой нагрузки. Добавка оксида свинца вызывает повышенную плотность силовых линий над катодом, это приводит к локальному разогреву электролита на $10\text{-}15^\circ\text{C}$. Температура расплава на высоте 1 см от края катода

составляет $T = 833-838$ К, а в объеме электролита $T = 823$ К. В случае введения в электролит лития токовая нагрузка выравнивается, что приводит к снижению градиента температур по высоте электролита над катодом. Повышение температуры здесь наблюдается на высоте 1-2 см, и температура электролита равна $T = 825$ К.

В таблице 3.16 обобщен материал по влиянию параметров эксперимента на отклонения плотности тока от значения, полученного при расчете на всю геометрическую площадь электрода.

Таблица 3.16 – Влияние параметров электролиза на отклонения плотности тока от значения, рассчитанного на геометрическую площадь электрода $i_{\text{сред.}} = 6200$ А/м²

| Переменный параметр | $\Delta i_{\text{max}} = i_{\text{пик}} - i_{\text{средн}}, \text{ А/м}^2$ | $\Delta i_{\text{min}} = i_{\text{средн}} - i_{\text{min}}, \text{ А/м}^2$ |
|--------------------------------------|--|--|
| Температура, К | | |
| 723 | 7400 | 3480 |
| 773 | 5100 | 3220 |
| 823 | 3550 | 1880 |
| Уровень металла, м ($T = 823$ К) | | |
| Анодный | | |
| 0,01 | 3500 | 3700 |
| 0,02 | 3500 | 3900 |
| 0,03 | 3500 | 4000 |
| Катодный | | |
| 0,01 | 3500 | 3900 |
| 0,02 | 3500 | 3000 |
| 0,03 | 3500 | 1800 |
| Добавки | | |
| LiCl ($T = 823$ К) | | |
| 5 мас. % | 1700 | 2200 |
| 10 мас. % | 1100 | 1100 |
| PbO ($T = 823$ К) | | |
| 2 мас. % | 4200 | 3600 |
| 5 мас. % | 5000 | 3800 |

Из таблицы 3.16 видно, что отклонения плотности тока от значения, рассчитанного на геометрическую площадь электрода наблюдаются во всех случаях изменения параметров ведения электролиза в ячейках конструкции «тигель в тигле». Результаты о распределении электрического поля в объеме электролита свидетельствуют о возможности возникновения застойных зон и должны учитываться при создании новых технологических процессов. Таким образом, неравномерность распределения токовой нагрузки по жидкометаллическим электродам в электрохимическом аппарате в промышленности приведет к изменению технологических параметров, определенных в лабораторных условиях.

В результате проведенных исследований найдены закономерности искажений токовой нагрузки от параметров процесса электрорафинирования (температура, уровень металла в катодном и анодном пространстве, состав расплавленного электролита).

На основании полученных данных разработан электролизер, исключаящий искажения силовой нагрузки по поверхности жидких металлических электродов [296].

3.3. Электрохимическое рафинирование свинца в электролизёрах с пористой диафрагмой

Равномерное распределение силовых линий электрического поля при электролизе расплавов с жидкометаллическими электродами можно реализовать в электролизере с диэлектрической пористой диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены электролитом.

3.3.1. Выбор пористой диафрагмы

При выборе материала для изготовления диэлектрической пористой диафрагмы нужно учитывать силу давления расплавленного металла на стенки и дно диафрагмы как со стороны катодного металла, так и анодного с учетом разницы уровней анодного и катодного свинца. Кроме механической прочности диэлектрическая пористая диафрагма должна обладать определенной термостойкостью и противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении. Расчеты прочности и термостойкости приведены в приложении Б.

В работе [279] описан электролизер для очистки кадмия от меди, свинца и цинка тонкослойным электролизом в расплавленных хлоридах. Способ включает рафинирование кадмия в тонком слое (около 0,1 мм) электролита, находящегося в порах кварцевой ткани. Электролизер с анодным сплавом, помещенный в алундовый тигель, содержит емкость для катодного металла в виде алундового цилиндра, дном которого служит кварцевая ткань, закрепленная на его внешней стенке, при помощи кварцевой нити. Токоподводы выполнены из молибдена и зачехлены алундовыми трубками. В качестве электролита применена низкоплавкая смесь хлоридов цинка, калия и натрия. В результате на катоде получен сортовой кадмий по содержанию свинца и меди. Используемая в качестве диафрагмы кварцевая ткань характеризуется низкой механической прочностью. С длительным применением в них могут появиться микротрещины,

через которые возможно перетекание расплавленного металла из катода в анод, что приведет к остановке процесса. Этот факт ограничивает возможность применения электролизера в опытно-промышленном масштабе.

Другая конструкция электролизера [268] включает фарфоровый стакан для сбора катодного свинца, в котором установлен катод в виде цилиндра из графита или молибдена, а также пористую диафрагму, изготовленную из шамота, глиноземистого легковеса, электрокорунда или карбида кремния с объемной пористостью от 30 до 60 %, пропитанную электролитом и одновременно являющуюся емкостью для анодного металла. Процесс ведут в расплавленной солевой смеси хлоридов свинца, калия и натрия. В результате электролиза установлено, что после первичной электролитической переработки висмутистого свинца можно получить товарный висмут, а получение свинца высших марок возможно только при повторном проведении электрорафинирования катодного продукта. Применение указанных материалов для изготовления пористых диафрагм - нецелесообразно, так как они обладают недостаточной химико-термической стойкостью в расплавленном хлоридном электролите и имеют значительное электрическое сопротивление. Кроме того, данные диафрагмы характеризуются недостаточной механической прочностью, через некоторое время ведения электролиза в них появляются трещины, через которые вытекает анодный свинец, загрязняя при этом очищенный металл.

Наиболее практичным материалом для изготовления диэлектрической пористой диафрагмы, из производимых на отечественном рынке, является шлифпорошок электрокорунда марки 25А зернистостью F180 в соответствии с ГОСТ Р 52381-2005. Изделия из этого материала устойчивы в хлоридных расплавах, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой прочностью и термостойкостью [326-328]. Пористые диафрагмы из корундовой керамики изготавливали на АО «Уральские Инновационные Технологии» г. Екатеринбург методом плазменного напыления на установке Плазмотрон ПНК-50. Вид изделия приведен на рисунке 3.25.

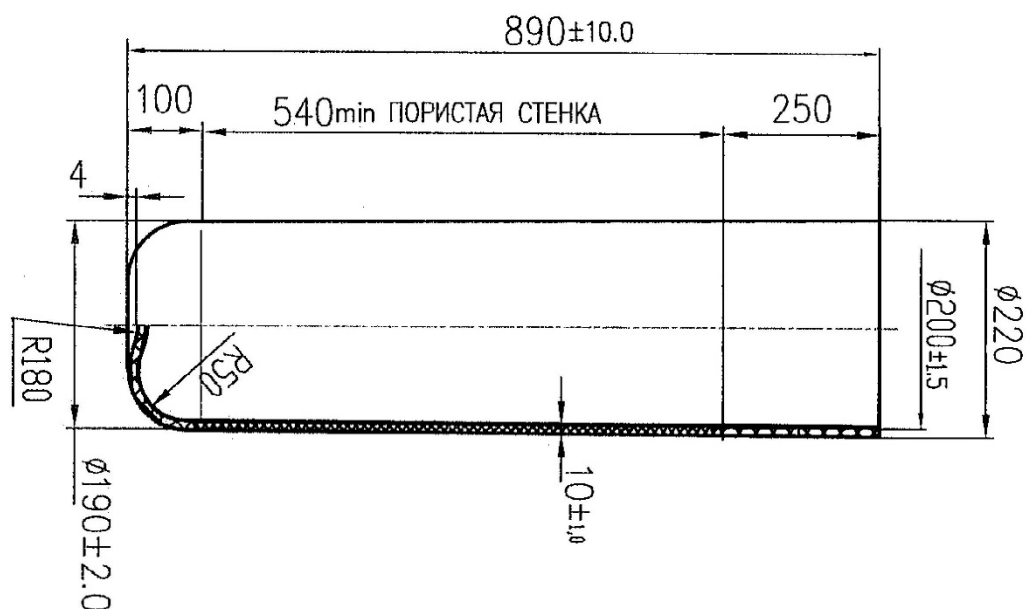
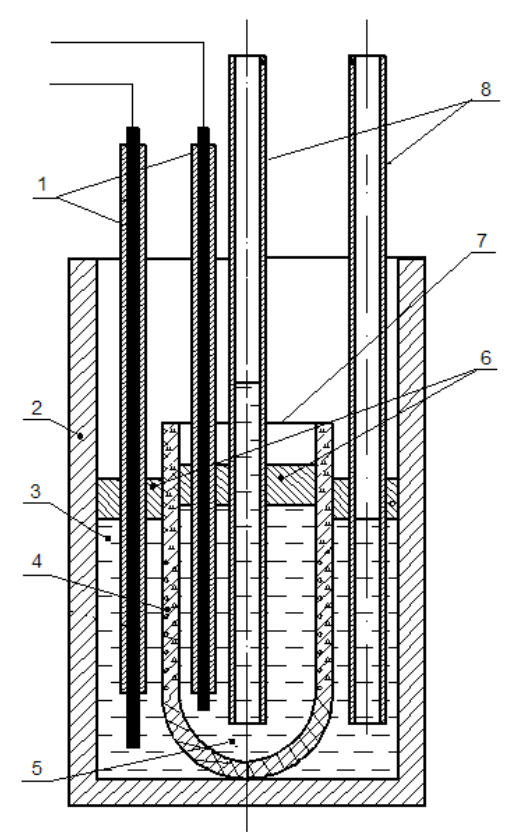


Рисунок 3.25 – Пористая диафрагма из корундовой керамики

Диэлектрическая пористая диафрагма изготовлена в форме тигля с дном и верхней частью стенки из плотной керамики, средняя часть пористая, открытая пористость около 30 % (приложение В), преимущественно канальная, с переменным сечением каналов, средним диаметром пор мембранного слоя $20 \div 30$ мкм. Каналы для электролита, конусообразно направленные от катода к аноду. Строгое направление каналов уменьшает сопротивление электролита внутри канала, что обеспечивает более высокую плотность тока, по сравнению с хаотическим расположением пор в известных диафрагмах. Кроме того, это обеспечивает требуемую пористость, так как при увеличении пористости выше 30 % необходима более толстая стенка диафрагмы, что увеличит межэлектродное расстояние, а, следовательно, напряжение и общие энергозатраты. Выполнение диафрагмы из механически прочной керамики исключает появление в ней трещин, через которые может вытекает анодный свинец и загрязнять очищенный металл, что обеспечивает стабильную работу электролизера при условии отслеживания температуры и уровня жидкометаллических электродов.

3.3.2. Конструкция электролизёра, разделённого по металлу пористой диафрагмой

Разработанная конструкция электролизера для апробирования технологии электролитического рафинирования свинца изображена на рисунке 3.26.



1 – токоподводы; 2 – графитовый тигель; 3 – анодный металл; 4 – электролит KCl-PbCl_2 ; 5 – катодный металл; 6 – графитовые шайбы; 7 – диафрагма; 8 – алундовые трубки.

Рисунок 3.26 – Электролизер с диэлектрической пористой диафрагмой

Электролизер содержит жидкометаллические анод (3) и катод (5), разделенные диафрагмой, изготовленной по рисунку 3.25, но длиной 350 мм (7), выполненной плазменным методом из корундовой керамики, с объемной пористостью до 30 %, проницаемой для расплавленного солевого электролита, например, KCl-PbCl_2 . Диафрагма имеет каналы для электролита (4),

конусообразно направленные от катода к аноду. Диафрагма (7) выполнена в форме цилиндра со сферическим плотным дном и толщиной стенки 10 - 15 мм, внутри которого размещен катод (5), а снаружи – анод (3). Таким образом, стенки диафрагмы являются емкостью для электролита (4), а ее внутреннее пространство - сборником катодного свинца. Внешнее по отношению к диафрагме пространство корпуса образует анодное отделение, заполняемое исходным сырьевым сплавом.

Корпус электролизера представляет собой тигель диаметром 300 мм и высотой 350 мм, выполненный из силицированного графита (2). В частном случае электролизер может включать стальную крышку, предназначенную для крепления деталей: токоподводов, измерителей уровня жидких металлов, термопар. Токоподводы (1) к жидкометаллическим электродам (3,5) выполнены из стали марки СТ-3 в виде стержней, защищенных алундовыми трубками, нижняя часть которых погружена в расплавленный металл, а верхняя - соединена с источником постоянного тока. Для создания восстановительной атмосферы и предотвращения окисления металлов [329], на поверхности жидкометаллических электродов размещены графитовые шайбы (6) с отверстиями для токоподводов и алундовых трубок (8), предназначенных для загрузки анодного и выгрузки катодного металла.

3.3.3. Методика эксперимента в электролизере с диафрагмой

Подготовка электролизера к работе и его эксплуатация осуществляется следующим образом.

В качестве электролита использовали смесь хлоридов калия и свинца. Для проведения экспериментов приготовили 50 кг электролита, содержащего 14,5 кг KCl марки «хч» и 35,5 кг PbCl₂ марки «ч». Перед плавлением соли взвесили, тщательно перемешали и высушили при 100 °С в течении 8 часов. Плавление солей осуществили в печи сопротивления при температуре 500 °С. Контейнером служил тигель из силицированного графита. Гомогенизированную

расплавленную смесь хлоридов калия и свинца разлили в графитовые изложницы, вмещающие 2,5 кг электролита. Остывший плав загрузили в контейнеры с герметичной крышкой.

Перед экспериментом провели сушку и прокалку диэлектрической пористой диафрагмы. Для этого диафрагму (7) вместе с тиглем (2) поместили в печь сопротивления и в течении 24 часов выдержали с постепенным подъемом температуры до 700 °С. Затем температуру снизили до 500 °С и загрузили электролит. После плавления электролита приступили к загрузке черного свинца в анодное пространство и свинца марки С1 в катодное пространство до рабочего уровня. С помощью токоподводов (1) и модульного выпрямителя FlexKraft на электролизер подали токовую нагрузку (рисунок 3.26).



Рисунок 3.26 – Показания на мониторе выпрямителя FlexKraft.

Под воздействием электрического тока на границе анодный металл – электролит с внешней стороны диафрагмы происходит растворение свинца до катионов Pb^{2+} , которые поступают в солевой расплав, находящийся в каналах диафрагмы (7). В это же время с внутренней стороны диафрагмы на границе электролит – катодный металл происходит восстановление ионов свинца до металлического состояния. В результате электрохимического процесса масса анодного металла уменьшается, а катодного увеличивается. Выгрузку катодного металла проводят периодически в графитовые изложницы с помощью черпака из силицированного графита (рисунок 3.27).



а)

б)

а) прогрев черпака; б) розлив свинца в изложницы

Рисунок 3.27 – Выгрузка катодного металла

По весу катодного свинца определяли количество сырья, необходимого для загрузки в анодное пространство электролизера. Загрузку сырья осуществляли с таким расчетом, чтобы колебания уровня металла в анодном пространстве не превышали 5 см. Контроль за качеством конечных продуктов проводили с помощью отбора проб анодного и катодного металлов. Пробы свинца анализировали атомно-абсорбционным методом по элементам согласно ГОСТ 3778-98.

3.3.4. Испытания процесса электрохимического рафинирования в электролизере на 300 А

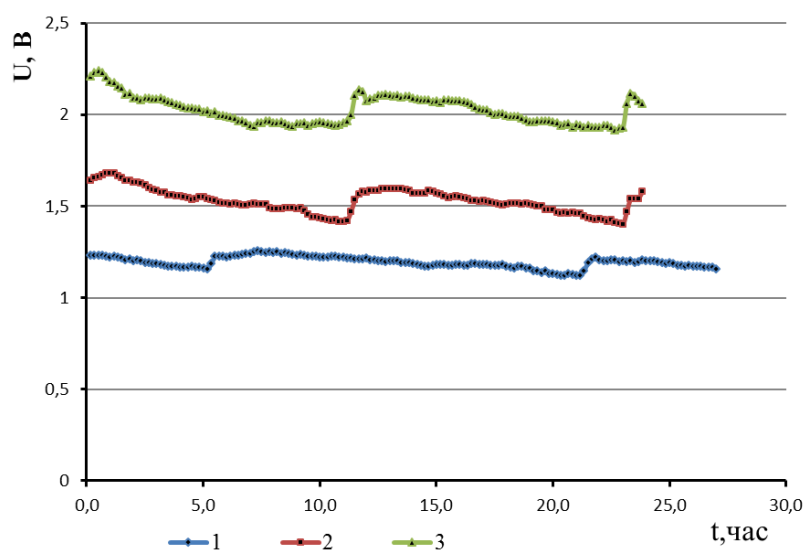
Опытные испытания электролизера с нагрузкой от 100 до 350 А проведены в течение 10 суток в расплаве из хлоридов калия и свинца согласно разработанного способа тонкослойного электролитического получения свинца [330].

3.3.4.1. Параметры электрорафинирования в электролизере с диафрагмой

Температуру и напряжение на электродах фиксировали в автоматическом режиме с помощью мультиметров АРРА -309 N. Уровни катодного и анодного металлов измеряли перед загрузкой сырья в анодное пространство и выгрузкой катодного свинца. Параметры электролитического рафинирования:

| | |
|--|---------|
| Температура процесса, °С | 500-530 |
| Токовая нагрузка, А | 100-340 |
| Анодная плотность тока, А/см ² | 0,3-1,0 |
| Катодная плотность тока, А/см ² | 0,3-1,0 |
| Межэлектродное расстояние, см | 1 |
| Напряжение на электродах, В | 1,2-2,1 |
| Температура плавления электролита, °С | 420 |
| Пористость диафрагмы, % | 30 |
| внутренний диаметр, см | 21 |
| высота рабочей зоны, см | 15-20 |

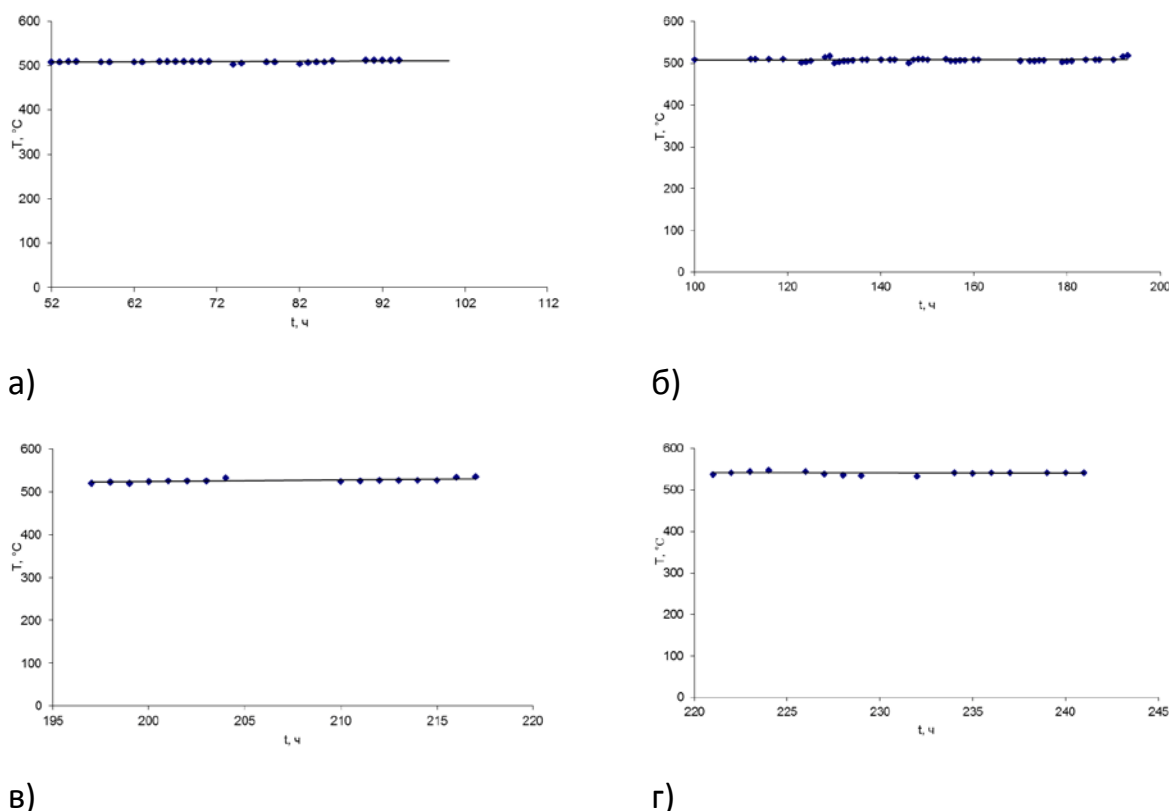
На рисунках 3.28 и 3.29 приведены зависимости напряжения на электродах и температуры от плотности тока при работе электролизера.



$i, \text{А/см}^2$: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 1,0

Рисунок 3.28 – Зависимость напряжения на электродах от плотности тока

С увеличением плотности тока закономерно увеличивается значение напряжения на электродах. Периодичность колебания величины напряжения на электродах на графике временных зависимостей соответствуют загрузке сырья и выгрузке готового катодного свинца. Температура при этом в рабочей зоне электролизера меняется незначительно (рисунок 3.29). Изменение величины напряжения на электродах можно объяснить следующим. В начальный момент времени уровень катодного свинца ниже анодного, следовательно, рабочая площадь определяется по высоте катодного свинца. По мере протекания процесса электрохимического рафинирования масса катодного свинца увеличивается, увеличивая высоту катодного свинца, что приводит к плавному увеличению площади жидкометаллического электрода и как, следствие уменьшению плотности тока.



а) $-0,3$; б) $0,5$; в) $0,7$; г) $1,0$

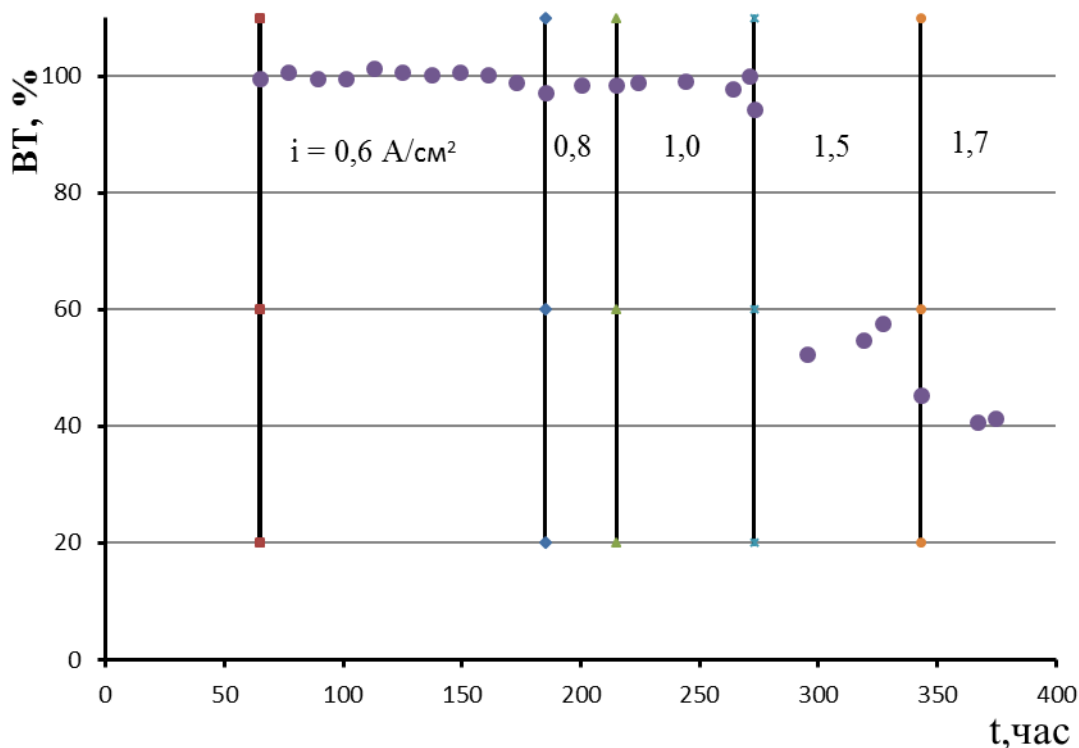
Рисунок 3.29 – Зависимость температуры от плотности тока i , А/см²

С уменьшением плотности тока уменьшается и величина напряжения на электродах. Выгрузка катодного свинца и загрузка сырья в анодное пространство

приводит уровни анодного и катодного металлов в первоначальное состояние. На графиках напряжение на электродах в этот момент возвращается к начальным значениям.

3.3.4.2. Выход по току

Во время ведения электрохимического процесса с помощью модульного выпрямителя FlexKraft фиксировали количество пропущенного электричества в течении каждого цикла между выгрузками катодного свинца. По массе катодного свинца рассчитали выход по току. Зависимость катодного выхода по току от времени при различных величинах плотности тока приведена на рисунке 3.30.



i , A/cm²: 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 1,7

Рисунок 3.30 – Зависимость выхода по току от времени при плотностях тока

Катодный выход по току для плотностей тока 0,6; 0,8 и 1,0 А/ см² близок к 100 % в расчете на двух-электронную электродную реакцию. Увеличение плотности тока до 1,5 и 1,7 А/ см² приводит к резкому уменьшению величины выхода по току. По-видимому, в этих условиях происходит затекание свинца в поры диэлектрической диафрагмы, размеры которых близки к предельно допустимым. Происходит частичное замыкание анода с катодом через свинец в порах. Это означает, что параллельно электрохимической ячейке в силовую цепь включается проводник первого рода металлический свинец. Судя по величинам выхода по току от 40 до 60 % общей токовой нагрузки тратится на активное сопротивление свинца в порах.

Итак, для проведения процесса электрохимического рафинирования, в электролизере с диэлектрической пористой диафрагмой, необходимо подавать токовую нагрузку в расчете, чтобы катодная плотность тока не превышала величину 1,0 А/ см², поскольку это влияет на производительность процесса.

3.3.4.3. Состав катодных и анодных продуктов

Образцы анодного и катодного свинца брали в течении электролитического рафинирования и анализировали на содержание примесных металлов. Пробы анодного металла брали вакуумным пробоотборником перед загрузкой очередной партии сырья. Пробы катодного металла брали высверливанием свинца из трех мест слитка катодного металла.

В опытной партии катодного свинца (рисунок 3.31) такие примеси как Sb, Sn, Bi, As, Zn найдены на уровне $\leq 0,001$ мас. %, что не превышает требования к свинцу марки С1 по ГОСТ 3778-98. В анодном свинце происходит постепенное увеличение концентрации Sb, Sn, Bi, As. В одну технологическую стадию проведена очистка черного свинца от следующих примесей: Sb, Sn, Bi, As, Zn, по ГОСТ 3778-98. Содержание металлов-примесей в анодном сплаве составило, мас. %: для сурьмы – 1,0÷2,0; висмута 20÷30; мышьяка – 0,5÷0,7;

серебра – $0,01 \div 0,02$; цинка – $0,0005 \div 0,0007$; олово – $0,02 \div 0,04$; железо $\leq 0,0003$.

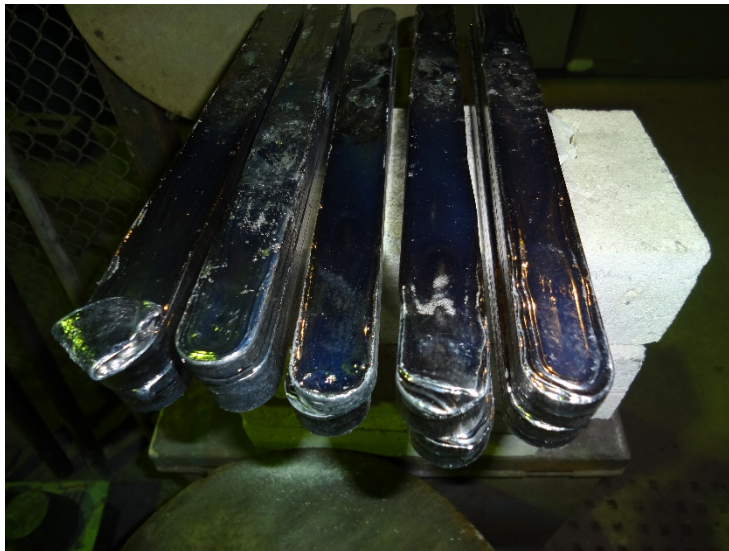
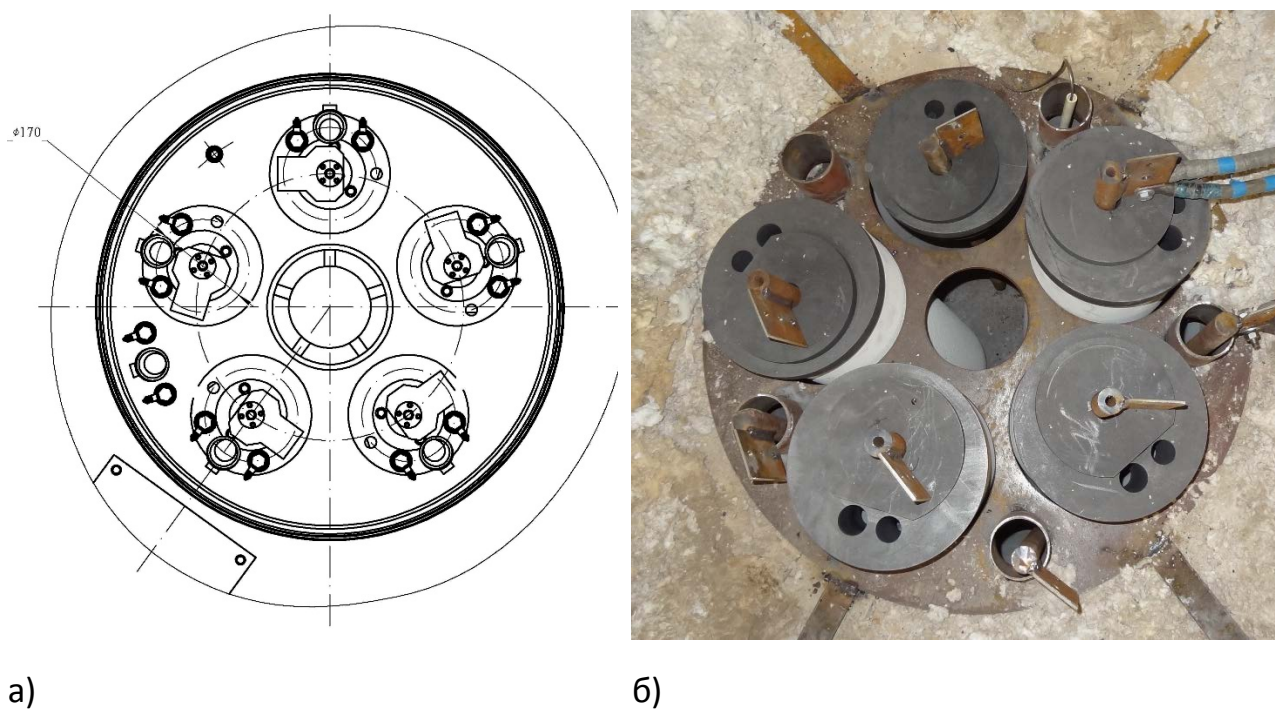


Рисунок 3.31 – Катодный свинец

Проведенные исследования показали стабильную работу электролизера с диэлектрической пористой диафрагмой в процессе рафинирования черного свинца в течении длительного времени и принципиальную возможность увеличения токовой нагрузки при условии соблюдения технологических параметров.

3.4 Электрохимическое рафинирование свинца в электролизёре с токовой нагрузкой 3500 А.

Электрохимическое рафинирование в электролизере на 3500 А с диэлектрической керамической диафрагмой проведено в электролите $KCl-PbCl_2$ (50 – 50 моль. %) при плотностях тока $0,5 - 1,0 \text{ A/cm}^2$, температурах $480 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$. Межполюсное расстояние между электродами составило 1.2 см. Ячейка содержала систему электродов, состоящую из пяти катодов, каждый за диафрагмой и одного анода. На рисунке 3.32 приведен вид сверху фрагмента крышки электролизера.



а) чертеж; б) монтаж.

Рисунок 3.32 – Фрагмент крышки корпуса блока электролизера:

На рисунке 3.32 показано радиальное равноудалённое расположение диафрагм от загрузочного отверстия и края тигля из графито-шамота. Каждая диафрагма снабжена термопарой, верхним и нижним уровнемерами, токоподводом и крышкой. В центре крышки находится загрузочное отверстие, в который помещена корзина для загрузки сырья. Кроме этого в крышке размещены технологические отверстия для анодных уровнемеров и термопары.

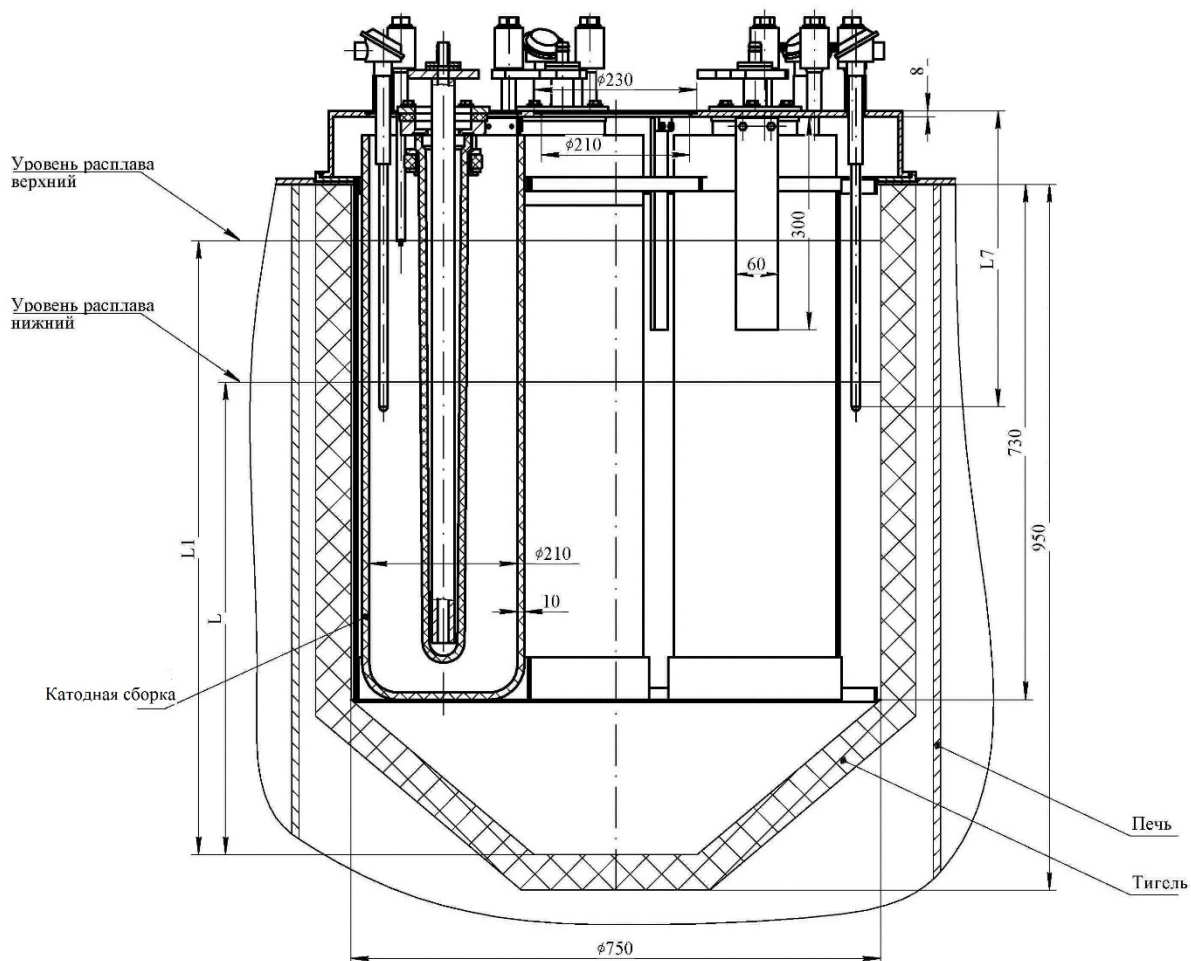


Рисунок 3.33 – Продольный разрез электролизера

На рисунке 3.33 показано, что диэлектрические пористые диафрагмы размещены в цилиндрической части графито-шамотного тигля. Каждая диафрагма фиксируется с помощью металлических колец, закрепленных в донной части анодного тигля. Для центрирования диафрагм предусмотрена металлическая пластина с отверстиями в верхней части тигля. Измерительные термопары располагаются в объеме катодного и анодного металлов. Анодные токоподводы выполнены в виде металлических пластин 60×300 мм, прикрепленных к крышке болтовыми соединениями, расположенных между диафрагмами.

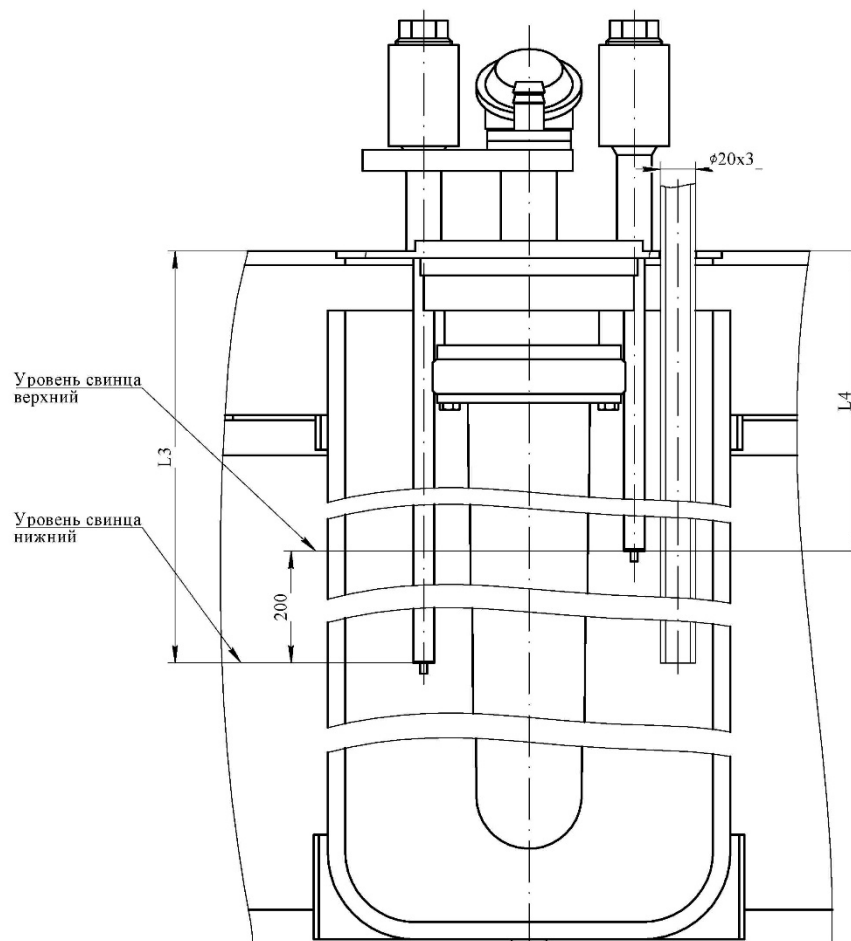
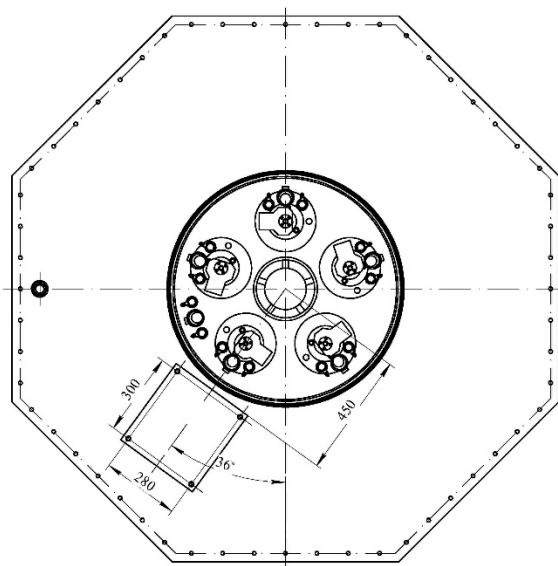


Рисунок 3.34 – Катодная сборка электролизера

Конструкция катодной сборки приведена на рисунке 3.34. Катодная сборка состоит из токоподвода, уровнемеров, термопары и разгрузочного устройства для извлечения готового продукта. Токоподвод выполнен в виде чехла из силицированного графита, с размещенной внутри металлической трубой, доходящей до конца чехла. В верхней части трубы расположена контактная площадка для соединения с катодной шиной. Надежное соединение металлической трубы с чехлом из силицированного графита достигается за счет свинца, находящегося в нижней части чехла. Уровнемеры в катодной сборке размещаются с таким расчетом, чтобы суточная выгрузка катодного металла

составляла 60 кг. Испытание электролизера провели на производственной площадке ЗАО «Цветметсервис», г. Озерск.



а)



б)

а) чертеж; б) рабочий режим.

Рисунок 3.35 – Электролизер, вид сверху:

На рисунке 3.35 показан электролизер вид сверху рабочий чертеж с изображением площадки для крепления изложниц для катодного свинца. Крышка блока электролизера крепится к корпусу посредством болтовых соединений с шагом 100. На крышке имеется площадка для соединения с анодным токоподводом. Во время работы электролизера (рисунок 3.35 б) от площадки для изложниц отказались, а розлив катодного свинца перенесли на эстакаду.

Нагреватели печи электролизера выполнены из проволоки диаметром 5,5 мм (Нихром ХН70Ю). Нагрев корпуса электролизера проводится на двух уровнях верхний и нижний. Рабочий ток верхнего нагревателя 970,0 А, нижнего 600,0 А. Разница токовой нагрузки нагревателей компенсирует отвод тепла через крышку электролизера.

Электролит готовили заранее, порциями по 2-3 кг, в тигле из оксида алюминия. В электролизер загружали приготовленный электролит (100 кг), Токовую нагрузку подавали с помощью модульных выпрямителей FlexKraft. Выпрямители установлены на эстакаде в непосредственной близости к электролизеру (рисунок 3.36 а).



а)



б)

а) панель управления; б) ошиновка

Рисунок 3.36 – Внешний вид модульных выпрямителей FlexKraft в работе

Ошиновка блока электролизера выполнена из медных токоподводов в виде прямоугольных пластин и гибких шин с поперечным сечением 1000,0 мм² к каждой электрохимической ячейке (рисунок 3.36 б). Такая электрическая схема позволят индивидуально регулировать токовую нагрузку, подаваемую на каждую катодную сборку (рисунок 3.37).

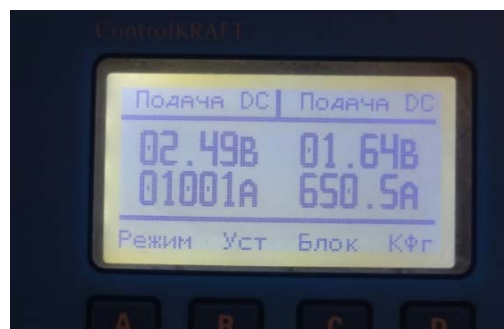
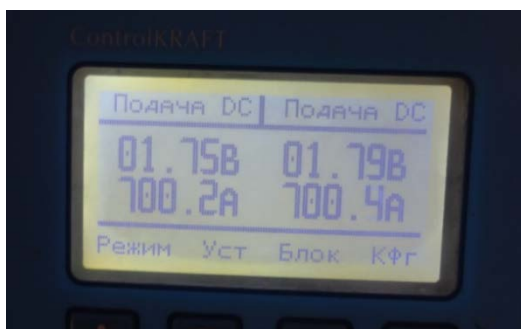


Рисунок 3.37 – Показания силы тока и напряжения на катодных сборках 1-4

На рисунке 3.37 видно, что при силе тока 700 А напряжение на электродах двух катодных сборок составляет 1,75 и 1,79 В, соответственно. Повышение силы тока до 1000 А приводит к установлению стационарного напряжения на электродах до 2,49 В. При силе тока 650 А напряжение на электродах составляет 1,64 В.

Загрузку сырья в анодное пространство проводили порционно чушками массой 38-40 кг. Начальный уровень анодного металла составил 80 см от дна графито-шамотного тигля и 18 см от крышки электролизера.

Загрузку катодного свинца во внутреннюю часть диэлектрических керамических диафрагм, пропитанных электролитом, осуществляли параллельно с загрузкой анодного металла, с таким расчетом, чтобы перепад между уровнями металлов не превышал 5 см.

Контроль рабочей температуры обеспечивали в непрерывном режиме с помощью блока управления. На рисунке 3.38 приведен график температуры в реакционной зоне электролизера при различных токовых нагрузках.

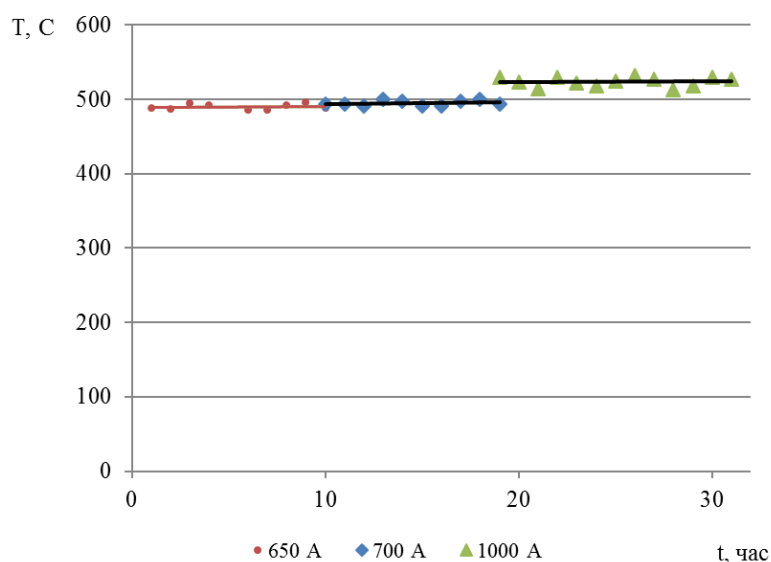


Рисунок 3.38 – Зависимость температуры от токовой нагрузки

Увеличение силы тока электрохимического рафинирования приводит к увеличению температуры в рабочей зоне с 480 °C при 650 А до 525 °C при 1000

А. Увеличение температуры процесса на 45 °С происходит за счет увеличения выделения Джоулевого тепла при прохождении постоянного тока через электролит. Начальный ток электрорафинирования составил 650 А на каждой катодной сборке. Через 24 часа токовую нагрузку увеличили до 700 А. На рисунке 3.39 приведена зависимость изменения уровня металлов от времени при начальной загрузке и в процессе электрорафинирования.

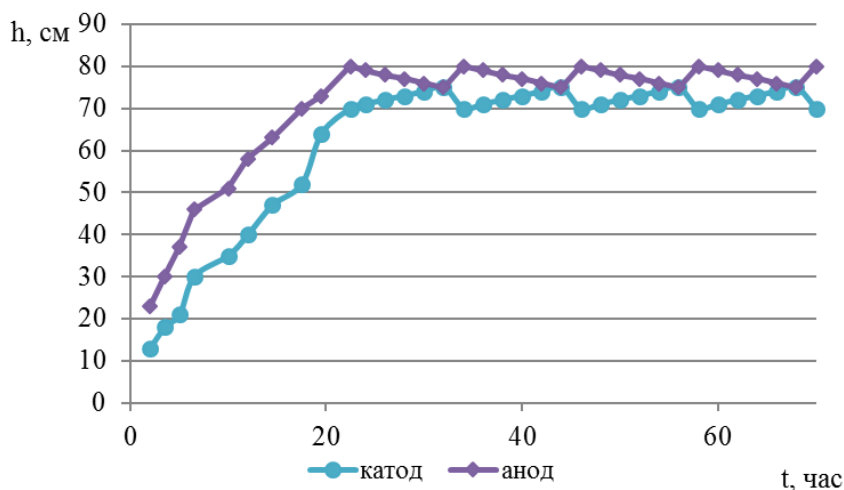


Рисунок 3.39 – Изменение уровней катодного и анодного свинца в электролизере

Из рисунка 3.39 видно, что во время ведения рафинирования на катоде происходит накопление металла, а в анодном пространстве расходование металла. Когда уровни металлов выравниваются, осуществляют слив катодного металла и загрузку анодного. Нижний уровень катодного металла зависит от периодичности выгрузки свинца.

При общей токовой нагрузке (пять катодных сборок) электролизера 3500 А напряжение между токоподводами к анодному металлу и к каждому катодному металлу составило 1,80; 1,88; 1,82; 1,90; 1,85 В, плотность тока равна 0,7 А/см², температура корпуса электролизера – 45-50 °С. За одни сутки работы получено 319,7 кг катодного свинца (рисунок 3.40). Выгрузку катодного свинца осуществляли вручную поочередно из каждой катодной сборки (рисунок 3,40 б) металлическим ковшом. Катодный свинец разливали в металлические изложницы (рисунок 3,40 в). Катодный выход по току свинца в расчете на двух-

электронную электродную реакцию составил 99,5 %. Химический анализ проб катодного свинца приведен в приложении Г. По содержанию примесей в металле опытной партии свинец относится к марке С1 по ГОСТ 3778-98.

При работе электролизера на максимальном пределе токовой нагрузки 5000 А (плотность тока 1,0 А/см²) за 8 часов работы было получено 122,45 кг свинца (рисунок 3,40). Напряжение на электродах составило 2,49 В (рисунок 3.37), температура корпуса блока электролизера – 50-55 °С.



а)



б)



в)



г)

а) черновой свинец; б) набор катодного свинца в разливочный ковш;
в) наполнение изложниц; г) катодный свинец.

Рисунок 3.40 – Сырье и конечная продукция

По результатам химического анализа катодный свинец соответствовал марке С2 по ГОСТ 3778-98. Выход свинца по току в расчете на двух-электронное превращение равен 99,1 %.

Для сравнения действующей и новой технологий рафинирования свинца выполнена оценка экономической эффективности производства марочного свинца. С этой целью рассчитали необходимые капитальные вложения, стоимость материальных затрат, фонд заработной платы, полную себестоимость свинца, прибыль и срок окупаемости. Расчеты приведены в ПРИЛОЖЕНИИ Д. Дополнительные капитальные вложения в производство свинца марки С1 по новой технологии окупятся в срок менее чем год, при этом снижение себестоимости получения свинца электролитическим способом по сравнению с традиционным пирометаллургическим составит 21 %. Расчеты подтверждают уменьшение таких статей расходов как «сырье и материалы» и «топливо и энергия на технологические цели».

3.5 Выводы к главе 3

1. Проанализированы существующие разработки конструкций электролизеров с применением хлоридных солевых электролитов и жидкометаллических электродов. Разработаны четыре варианта конструкций электролизеров с использованием плотной диэлектрической перегородки непроницаемой для электролита, разделяющей жидкометаллические электроды, погруженные в электролит.

2. Разработана методика проведения электрохимического рафинирования в электролизерах, изготовленных из монолитного жаропрочного бетона с периодической выгрузкой катодного металла и загрузкой сырья без прерывания процесса рафинирования.

3. Изготовлены четыре электролизера предложенных конструкций и проведены испытания с токовой нагрузкой 500А. Определены параметры электрохимического рафинирования. Показано, что два электролизера ящичного типа: конструкция с одним графитовым катодом и двумя жидкометаллическими анодами, разделенными диэлектрическими перегородками по металлам, сообщающимися между собой через слой расплавленного электролита и конструкция с жидкометаллическими анодом, биполярным электродом и катодом, разделенными диэлектрическими перегородками, сообщающимися между собой через слой расплавленного электролита и биполярный электрод с разделенными анодным и катодным электролитом имеют хорошие энергетические показатели.

4. Проведены ресурсные испытания электролизеров выбранных конструкций. Установлено, что происходит эффективное разделение свинца от металлов-примесей. На катоде получен товарный продукт в виде марочного свинца, а на аноде сплав свинец-сурьма. Однако, обнаружено, что незначительное повышение плотности тока приводит к увеличению содержания сурьмы и висмута в катодном свинце.

5. Проведены исследования распределения электрического тока в

межэлектродном пространстве в зависимости от температуры, уровней жидкометаллических электродов, состава электролита. Установлено, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического анода сильно отличается от значений средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность.

6. Разработана конструкция электролизера с диэлектрической пористой диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены электролитом. Изготовлен и испытан электролизер с токовой нагрузкой 300 А. Определены технологические параметры процесса электрохимического рафинирования. Используемая конструкция электролизера обладала достаточно стабильной работой в интервале плотностей тока $0,6 - 1,0 \text{ А/см}^2$, о чем свидетельствовало стабильное напряжение на электродах и выход по току свинца близкий к 100 %.

7. Разработана конструкция электролизера с пятью независимыми катодами, отделенными от общего анода диэлектрическими пористыми диафрагмами. Изготовлен и испытан электролизер с токовой нагрузкой 3500 А. В результате испытаний получены опытные партии марочного свинца. Проведена оценка экономической эффективности получения свинца марки С1 электрохимическим рафинированием свинцовых промпродуктов. Расчеты подтверждают уменьшение таких статей расходов как «сырье и материалы» и «топливо и энергия на технологические цели» относительно действующей технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии электрорафинирования жидкометаллических свинецсодержащих материалов, полученных из вторичного сырья, включающие определение физико-химических свойств солевых систем, термодинамических свойств металлических систем, исследование электродных процессов на жидкометаллических сплавах, определение кинетических параметров электрорастворения металлов из сплавов,

разработку конструкции электролизера и испытание технологии в укрупненных масштабах.

2. Впервые проведено комплексное исследование физико-химических свойств и структуры расплавленных оксидно-хлоридных систем $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ и $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$. Установлены и описаны математическими уравнениями основные закономерности влияния оксида свинца на температуру ликвидуса, электропроводность и плотность в смесях хлоридов калия, цезия и свинца при температурах 733-923 К (460-650°C).

3. Определены термодинамические характеристики растворения оксида свинца в расплавах KCl (50 мол. %)– PbCl_2 (50 мол. %), CsCl (18.3 мол. %)– PbCl_2 (81.7 мол. %) и CsCl (71.3 мол. %)– PbCl_2 (28.7 мол. %). Избыточные изменения энергии Гиббса при смешении оксида свинца с расплавом имеют положительные значения, что указывает на протекание эндотермического процесса взаимодействия оксида свинца с растворителем. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучен *in situ* механизм взаимодействия оксида свинца(II) и расплавленной хлоридной смеси $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$. Установлено, что растворение PbO протекает по химическому механизму и сопровождается появлением группировок $[\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}]^+$ оксихлоридного состава. На основании выявленных закономерностей обоснован выбор состава электролита KCl (50 мол. %)– PbCl_2 (50 мол. %), перспективного для электролитического рафинирования свинца.

4. Впервые рассчитаны полные интегральные термодинамические свойства системы Pb-Sb-Bi . Небольшие значения избыточных интегральных функций в тройной системе Pb-Sb-Bi указывают на существование хорошей смешиваемости в концентрационном треугольнике. Изучена поляризация анодов из сплавов Pb-Sb , Pb-Bi , Sb-Bi и Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 при температурах 773-873 К в широком интервале плотностей тока. По величине предельного диффузионного тока растворения металла из сплава проведена оценка толщины диффузионного слоя в жидкометаллическом аноде. В сплаве Pb-Sb-Bi для диффундирующего свинца $\delta = 0,027$ см, а для диффундирующих атомов сурьмы

$\delta = 0,018$ см. Результаты электрохимических исследований сплавов позволили определить режимы электрорафинирования свинца в хлоридном расплаве (температура $T = 773$ К, анодная плотность тока $i_a = 0,7$ А/см², катодная плотность тока $i_k = 1,5$, А/см²).

5. Разработаны и испытаны конструкции электролизеров с горизонтальными жидкометаллическими электродами. На катоде получен товарный продукт в виде марочного свинца, а на аноде сплавы свинец-сурьма и свинец-висмут. Обнаружено, что повышение плотности тока до $0,5$ А/см² приводит к увеличению содержания сурьмы и висмута в катодном свинце.

6. Проведены исследования распределения электрического тока в межэлектродном пространстве в зависимости от температуры, уровней жидкометаллических электродов, состава электролита в электролизере «тигель в тигле». Установлено, что реальная величина плотности тока на отдельных участках жидкометаллического электрода значительно отличается от значений средней плотности тока, рассчитанной на всю геометрическую поверхность. Поэтому применение конструкции электролизеров такого типа нецелесообразно.

7. Разработана конструкция электролизера с диэлектрической пористой диафрагмой между анодом и катодом, поры которой заполнены электролитом. Определены технологические параметры процесса электрохимического рафинирования. Экспериментально показано, что предложенная конструкция электролизера позволяет уменьшить межполюсное расстояние между электродами, исключить искажение токовой нагрузки и расположить жидкометаллические электроды в вертикальном положении. Изготовлен и испытан электролизер с токовой нагрузкой 3500 А. Получены опытные партии марочного свинца.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a^{LPbO} – активность PbO в жидком растворе;

a_{Pb} – активность свинца в сплавах;

f^{LPbO} – коэффициент активности;

G^{LPbO} – молярная свободная энергия Гиббса для PbO в жидком растворе, Дж/моль;

$G^{\text{o,LPbO}}$ – молярная свободная энергия Гиббса чистого жидкого PbO, Дж/моль;

$G^{\text{o,SPbO}}$ – молярная энергия Гиббса чистого твердого PbO, Дж/моль;

i_a – анодная плотность тока, А/см²;

i_k – катодная плотность тока, А/см²;

κ – удельная электропроводность, См/м·10⁻²;

N_{PbO} – концентрация PbO, выраженная в мольных долях;

N – мольная доля металла в сплаве;

R – газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));

R – электросопротивление, Ом;

R^2 – достоверность аппроксимации;

S_{PbO} – растворимость оксида свинца в данной смеси растворителя, выраженная в мольных долях

U – напряжение на ванне, В;

V – объем цилиндра, мм³;

V_m – мольный объем, см³/моль;

$\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$ – парциальная молярная энтальпия свинца в сплаве, Дж/моль;

$\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}$ – парциальная молярная энергия Гиббса свинца в сплаве, Дж/моль;

$\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}^{\text{изб}}$ – избыточная парциальная молярная энергия Гиббса свинца в сплаве, Дж/моль;

$\Delta G^{\text{изб}}$ – интегральная избыточная молярная энергия Гиббса трехкомпонентной системы, Дж/моль;

$\Delta G_{N_{Pb}=0}^{изб}$ – интегральная избыточная молярная энергия Гиббса бинарной системы Bi–Sb, Дж/моль;

ΔG^{EPbO} – избыточное изменение энергии Гиббса смешения жидкого переохлаждённого оксида свинца с растворителем, Дж/моль;

ΔG^{fusPbO} – свободная энергия Гиббса растворения PbO, Дж/моль;

Δm – разность массы образца над расплавом и в расплаве, мг;

$\Delta \bar{S}_{Pb}$ – парциальная молярная энтропия свинца в сплаве, Дж/(моль·К);

$\Delta \bar{S}_{Pb}^{изб}$ – избыточная парциальная молярная энтропия свинца в сплаве, Дж/(моль·К);

μ – химический потенциал, Дж/моль;

ρ – плотность расплава, мг/мм³;

K – постоянная электрохимической ячейки, см⁻¹;

МПР – межполюсное расстояние, см;

РФА – рентгенофазовый анализ;

T – температура, К (°С);

$T_{ликв}$ – температура ликвидуса, К;

Z – импеданс электрохимической ячейки, ом;

E_k – энергия активации удельной электропроводности, кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский, Л.Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л.Е. Ивановский, В.А. Лебедев, В.Н. Некрасов. – М. : Наука, 1983. – 269 с.
2. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей / Ю.К. Делимарский; под общ. ред. О.Г. Зарубицкий, А.А. Колотий, Ю.Г. Ромс, Н.Х. Туманова. – Киев : Наукова думка, 1971. - 192 с.
3. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах / Ю.К. Делимарский, О.Г. Зарубицкий. – М. : Metallurgia, 1975. - 248 с
4. Морачевский, А.Г. Электрохимия свинца в ионных расплавах / А.Г. Морачевский, З.И. Вайсгант, А.И. Демидов. – СПб.: Химия, 1994. – 151 с.
5. Рябухин, Ю.М. Коэффициенты диффузии свинца в расплавленных хлоридах/ Ю.М. Рябухин Е.А. Укше // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – т.145. – № 2 – С. 366.
6. Нарышкин, И.И. Осциллографическое изучение температурных зависимостей коэффициентов диффузии для ряда хлоридов на фоне LiCl – KCl / И. И. Нарышкин, В.П. Юркинский // Ж. Электрохимия. – 1968. – С. 871.
7. Нарышкин, И. И. Осциллографическая вольтамперометрия в расплавленных солях/ И. И. Нарышкин, В.П. Юркинский // Ж. Электрохимия. – 1966. – т. 2. – №7 – С. 865.
8. Heus, Raymond J. Fused Salt Polarography Using a Dropping Bismuth Cathode / Raymond J. Heus, James J. Egan // J. of the Electrochemical Society. – 1960. – P.824.
9. Stein, Richard B. The Diffusion Coefficient of Lead Ion in Fused Sodium Chloride Eutectic/ Richard B. Stein. // J. Electrochem. Soc. – 1959. – vol. 106. – P.528.
10. Laitinen, H. A. Chronopotentiometry in Fused Lithium Chloride-potassium Chloride/ H. A. Laitinen, H. C. Gaur // Anal. Chem. – 1958. – vol. 18. – P. 1.

11. Perkins, Gerald. The Diffusion coefficients of Pb_{210} and Cl_{36} in molten $PbCl_2$ for the temperature range 510-570 °C / Gerald Perkins // J. Phys. Chem. – 1960. – vol. 64. – P. 495.
12. Бек, Р.Ю. Исследование процессов электролитического выделения некоторых металлов из расплавленных хлоридов / Р.Ю. Бек, А.С. Лифшиц //Изв. СО АН СССР – 1967. – № 14. – Вып. 6. – С. 70.
13. Lima, M.E. Study of electrochemical reduction of lead chloride on a liquid lead electrode in NaCl-KCl melt / M.E Lima, J. Bouteillon, J.P.Diard// J. Appl. Electrochem. – 1992. – V.22. – №6. – P.577-580.
14. Юркинский, В.П. Влияние катионного состава электролита на кинетику электролитического выделения свинца в хлоридных расплавах/ В.П. Юркинский, Д.В. Макаров // ЖПХ. – 1995. – Т.68. – Вып 9. – С. 1474-1477.
15. Юркинский, В.П. Электрохимическое восстановление ионов свинца в галогенидных расплавах / В.П. Юркинский, Д.В. Макаров// ЖПХ. – 1994. – Т. 67. – Вып. 8. –С.1283-1286.
16. Карпачев, С. О растворах свинца в его расплавленном хлориде / С. Карпачев А. Стромберг, Е. Иордан // Журн. физ. хим. – 1944. – Т.18. – №1–2. – С.43.
17. Сучков, А. Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А. Б. Сучков. – М. Metallurgia, 1970. – 256 с.
18. Морачевский, А.Г. Физико-химия рециклинга свинца / А.Г. Морачевский –СПб. Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 271 с.
19. Бредихин, В.Н. Свинец вторичный / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафтаненко. – Донецк ДонНГУ, 2005. – 131 с.
20. Hultgren, R. Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley. – ASM, Metals Park, OH. – 1973. – 636 с.
21. Gierlotka, Wojciech. Thermodynamic Re-optimization of the Binary Pb-Sb System/ Wojciech Gierlotka, Cho-yu Lee, Prasert Chumpanaya, Md. Arifur

Rahman, Ting-Nan Ko // Journal of Phase Equilibria and Diffusion – 2013. – Vol. 34. – №5 – P. 421.

22. Hassam, S. Thermodynamic investigation of the Pb – Sb system /S. Hassam, D. Boa, Y. Fouque, K.P. Kotchi, J. Rogez // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – 476. – P.74-78.

23. Moser, Z. Thermodynamics and Phase Diagram of the Lead-Antimony System / Z. Moser, K.L. Komarek, A. Mikula // Z. Metallkd. – 1976. – №67. – P. 303.

24. Mikula, A. Thermodynamic properties of liquid bismuth – lead alloys / A. Mikula // Monats. Chem. – 1986. – Bd. 117. – H. 12. – P. 1379.

25. Moser, Z. Thermodynamic properties of liquid lead – bismuth solutions / Z. Moser//Z. Metallkunde. – 1973. – Bd. 64. – H. 1. – P. 40.

26. Itoh, S. Activity Measurements of Liquid Bi–Sb Alloys by the E.M.F. Method Using Solid Electrolytes / S. Itoh, T.Asakami // J. Japan Inst. Metals. – 1984. – vol.48. – №3. – P. 293.

27. Feutelais, Y. Thermodynamic evaluation of the system bismuth-antimony / Y. Feutelais, G. Morgant, J.R. Didry, J. Schnitter //Calphad. – 1992. – №16. – P.111.

28. Zivkovic, Z. Comparative thermodynamic analysis of the binary system Bi-Sb / Z. Zivkovic, D. Zivkovic, J. Sestak //Journal of Thermal Analysis. – 1995. – Vol. 43. – P. 417.

29. Zivkovic, D. Thermodynamics and characterisation of alloys in Sb–PbBi_{eut} section in ternary Pb–Bi–Sb system / D. Zivkovic, A. Kostov, Z. Zivkovic, L. Stuparevic // Thermochemica Acta. – 2003. – 399. – P.73.

30. Yeo, D.P., DSC investigation of phase equilibria in the Bi-Pb-Sb system / D.P. Yeo, S. Hassam, D. Boa, G. Mikaelian, J. Rogez// J. Chem. Thermodynamics – 2016. – №101. – P.316.

31. Ничков, И.Ф. Анодное растворение сплавов висмута с торием и свинцом в расплавленных хлоридных солях / И.Ф. Ничков, В.Е. Дмитриев, С.П. Распопин //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1961. – №2. – С. 81.

32. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите/ Ю.К. Делимарский, П.П. Туров, Е.Б. Гитман // Украинский химический журнал. – 1955. – Т. 21 – С. 687.
33. Алабышев, А.Ф. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите / А.Ф. Алабышев, Е.М. Гельман // Цветные металлы. – 1946. – №2. – С. 37.
34. Сажин, Н.П. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы / Н.П. Сажин, Л.Я. Кроль, В.В. Ильченко//«Научные труды» (Гиредмет) – 1959. – Т. 1. – С. 809.
35. Теймурова, Э.А. Современное состояние и тенденции развития мирового производства и потребления свинца / Э.А.Теймурова, М.М. Ахмедова, А.А. Гейдаров // Химическая промышленность. – 2016. – Т.93. – № 2. – С. 98-108.
36. Морачевский, А.Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов / А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 2003. – Вып.9. – С. 1467 – 1476.
37. Корнеев, С.И. Международный обзор рынка цветных металлов / С.И. Корнеев // Цветные металлы. –2016. – Вып.3. – С.5-7.
38. Потылицын, В.А. Мировое производство и перспективы применения свинца / В.А. Потылицын // Известия вузов Цветная металлургия – 2014. – № 4. – С.6.
39. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries [Электронный ресурс]. – USGS, 2017. – 206 p. – Режим доступа: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>
40. Buzatu, T., Solubilisation kinetics of the lead hydroxide in acetic acid / T. Buzatu, V.G. Ghica, M. Buzatu, G. Iacob // Revista de Chimie. – 2015. – 66. – P. 285.
41. Гончаров Г.В.(MetalResearch). Российский рынок цветных металлов: вчера, сегодня, завтра // Цветная металлургия. 2014. № 5. С.32-36.
42. Морачевский, А.Г. Отработавшие свинцовые аккумуляторы - важнейший источник вторичного свинца // Металлургия. 2014. № 4(207). С.127

43. Ellis Timothy, W. The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries / Timothy W. Ellis, Abbas H. Mirza // *Journal of Power sources*. – 2010. – 195. – P. 4525.
44. Smaniotto, Alessandra. Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag / Alessandra Smaniotto, Angela Antunes, Irajá do Nascimento Filho, Luciana Dornelles Venquiaruto, Débora de Oliveira, Altemir Mossi, Marco Di Luccio, Helen Treichel, Rogerio Dallago // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – 172. – P. 1677.
45. Jeong, K-P. Lead acid battery recycling and material flow analysis of lead / K-P. Jeong, J.G. Kim // *J Mater Cycles Waste Manag.* – 2017. – Published online. DOI 10.1007/s10163-017-0649-6.
46. Sun, Z. Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead // Zhi Sun, Hongbin Cao, Xihua Zhang, Xiao Lin, Wenwen Zheng, Guoqing Cao, Yong Sun, Yi Zhang // *Waste Management*. – 2017. – <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.007>
47. Lin, D. Recycling of waste lead storage battery de vacuum methods / D. Lin, K. Qiu // *Waste Management*. – 2011. – 31. – P. 1547.
48. Amankwaa, E.F. ‘Away’ is a place: The impact of electronic waste recycling on blood lead levels in Ghana / E.F. Amankwaa, K.A. Tsikudo, J. Bowman // *Science of the Total Environment*. – 2017. – 601. – P. 1566.
49. Kim, E. Recycling of a secondary lead smelting matte by selective citrate leaching of valuable metals and simultaneous recovery of hematite as a secondary resource / E. Kim, L. Horckmans, J. Spooren, K. Broos, K.C. Vrancken, M. Quaghebeur // *Hydrometallurgy* – 2017. – 169. – P. 290.
50. Fujimjri, T. Lead contamination in surface soil on roads from used lead-acid battery recycling in Dong Mai, Northern Vietnam / T. Fujimjri. A. Eguchi, T. Agusa, N.M. Tue, P.H. Viet, S. Tanabe, H. Takigami // *J Mater Cycles Waste Manag.* – 2016. DOI 10.1007/s 10163-016-0527-7.

51. Вяткин, В.Н. Разработка технологии извлечения цинка, олова и свинца из вторичного техногенного сырья / В.Н. Вяткин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Энергия и промышленность России. – 2015. – Т.19. – № 9. – С.17.

52. Архипов, П.А., Получение свинца с использованием расплавленных хлоридных электролитов / П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Цветные металлы. – 2017. – №11. – С. 8-12.

53. Холкина, А.С. Научные основы электрохимической технологии переработки чернового свинца /А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов // Сборник материалов 8-ой Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», Саратов, 3-7 октября 2011 г. Под ред. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. – 2011. – С.442.

54. Архипов, П.А. Электродные процессы при электрохимическом рафинировании чернового свинца, разработка технологии и ее аппаратурное оформление/ Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов// Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», 10-12 ноября, Санкт-Петербург. – 2010. – Т1. – С.93.

55. Халимуллина, Ю.Р. Создание новой технологии рафинирования тяжелых цветных металлов расплавах солей / П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, Г.В. Скопов// Сборник докладов второй международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», г. Санкт-Петербург. – 2012. – Т1. – С.84.

56. Холкина, А.С. Технология электрохимического разделения сплавов Pb-Bi/ Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов //Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», 10-12 ноября, Санкт-Петербург– 2010. – Т1. – С.92.

57. Халимуллина, Ю.Р. Рафинирование сплавов Pb-Bi в хлоридном расплаве/ П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, А.С. Холкина, Г.В. Скопов Тезисы

докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 13-19 сентября, Нальчик. – 2010. – С. 272.

58. Зайков, Ю.П. Электролитическая переработка свинецсодержащего металлического сырья / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Холкина, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов // Журн. Вопросы химии и химической технологии. Украинский государственный химико-технологический университет. Днепропетровск. – 2011. – 4(1). – С.199.

59. Делимарский, Ю.К. Электрохимия расплавленных солей / Ю.К. Делимарский, Б.Ф. Марков. – М: Metallurgizdat, 1960. – 326 с.

60. Dracopoulos, V. Raman spectra and structure of $PbCl_2-ACl$ ($A = K, Cs$) melts / V. Dracopoulos, D.Th. Kastrissios, G.N. Paratheodorou // Polyhedron. – 2005. – V.24. – P. 619–625.

61. Марков, Б.Ф. Термодинамика комплексных соединений в расплавах солевых систем / Б.Ф. Марков. – Киев.: Наукова думка, 1988. – 80 с.

62. Курнаков, Н.С. Непрерывность химических превращений вещества / Н. С. Курнаков. // УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК. – 1924. – Т. IV. – вып. 6. – С. 239-256.

63. Александров, Р.С. Практическое руководство по термографии / Р.С. Александров. – Издательство казанского университета, 1976. – 220 с.

64. Feist, M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit / M. Feist Chem Texts. – 2015. 1:8. DOI 10.1007/s40828-015-0008-y.

65. Ефремов, А.Н. Электропроводность и температура ликвидуса расплавленной системы $PbCl_2-KCl-PbO$ / А.Н. Ефремов, А.П. Аписаров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2010. – № 1. – С. 29-34.

66. Redkin, A. Empirical evaluation and experimental investigation of chloride-oxide melts electrical conductivity of the system $KCl-PbCl_2-PbO$ / A. Redkin, P. Arkhipov, A. Efremov, A. Apisarov // Summaries 2 of the 19TH International congress of chemical and process engineering CHISA, 28 August – 1 September 2010, Prague. – 2010. – P. 697.

67. Ефремов, А.Н. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквимольной смеси KCl-PbCl_2 с добавками оксида свинца / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР-14)», Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН, 21-25 сентября 2015 г. – 2015. – С. 261-262.

68. Закирьянова, И.Д. Физико-химические свойства системы $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CsCl}$ / И.Д. Закирьянова, П.А. Архипов, И.В. Корзун, Д.О. Закирьянов, А.С. Холкина, А.В. Баушева, А.О. Худорожкова // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Екатеринбург. 26-30 сентября 2016 г. Тезисы докладов. – 2016. – Т. 1. – С. 190.

69. Архипов, П.А. Температуры ликвидуса тройной системы $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ / П.А. Архипов, А.С. Холкина, И.В. Корзун, И.Д. Закирьянова, А.В. Баушева, А.О. Худорожкова // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР-14)», Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН, 21-25 сентября 2015 г. – 2015. – С. 253-254.

70. Архипов, П.А. Температуры ликвидуса тройной системы $\text{CsCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ / П.А. Архипов, А.С. Холкина, И.В. Корзун, И.Д. Закирьянова, А.В. Баушева, А.О. Худорожкова // Расплавы. – 2015. – № 6. – С.1-8.

71. Минченко, В.И. Ионные расплавы. Упругие и калорические свойства / В.И. Минченко, В.П. Степанов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 368 с.

72. Новожилов, А.Л., Статистический анализ экспериментальных данных по плотности расплавленных хлоридов щелочных металлов / А.Л. Новожилов, А.В. Поволоцкий // Вестник СевКавГТУ. – 2006. – № 6. – С. 5.

73. Janz, J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data / J. Janz // J. Phys. and Chem. Ref. Data. – 1988. – V.17. – N.2. – P.1-309.

74. Рабинович, В.А., Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин Л.: Химия, 1978. – 392 с.

75. Boardman, N.K. Densities and Molar Volumes of Molten Salt Mixture / N.K. Boardman, F. Dorman, H.E. Heymann // *J. Phys. Chem.* – 1949. – V. 53. – N 3. – P. 375-382.
76. Kryukovsky, V. Electrical conductivity of low melting cryolite melts / V. Kryukovsky, A. Frolov, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov, V. Khokhlov, A. Apisarov // *Light metals.* - 2006. - P. 409.
77. Аписаров, А.П. Электропроводность криолит-глиноземных расплавов с добавками LiF и KF / А. П. Аписаров, О. Ю. Ткачева, Ю. П. Зайков, Н. Г. Молчанова // *Расплавы.* - 2006. - №4. – С.45.
78. Смирнов, М.В. Электропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов / М.В. Смирнов, Ю.А. Шумов, В.А. Хохлов // *Электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Труды института электрохимии. Свердловск.* - 1972. - Вып. 18. - С. 3.
79. Hives, J. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride / J. Hives, J. Thonstad // *Light metals.* - 1994. P. 187.
80. Wang, L. The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide / L. Wang, A.T. Tabereaux, N.E Richards // *Light metals.* - 1994. P. 177.
81. Wang, X. Electrical conductivity of cryolite melts / X. Wang, R.D. Peterson, T. Tabereaux// *Light metals.* -1992. – P. 481.
82. Huang, Y. Electrical conductivity of (Na₃AlF₆-40 wt.%K₃AlF₆)-AlF₃ melts / Y. Huang, Z. Lai, J. Tian, J. Li, Y. Liu// *Light Metals.* -2008. – P. 519.
83. Wang, X. A multiple regression equation for the electrical conductivity of cryolite melts / X. Wang, R.D. Peterson, T. Tabereaux // *Light metals.* - 1993. – P. 247.
84. Yang, J. Conductivity of KF-NaF-AlF₃ system low-temperature electrolyte / J. Yang, W. Li, H. Yan, D. Liu // *Light metals.* – 2013. – P. 689.
85. Закирьянова, И.Д. Спектры комбинационного рассеяния света и проводимость расплавов PbO-PbCl₂-CsCl / И.Д. Закирьянова, П.А. Архипов – *Расплавы.* – 2016. – № 5. – С. 404-412.

86. Arkhipov, P.A. Electrical Conductivity of the CsCl-PbCl₂-PbO System / P.A. Arkhipov, A.S. Kholkina, I.D. Zakiryanova, A.V. Bausheva, A.O. Khudorozhkova // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163. – № 10. – P. H881-H883.
87. Arkhipov, P.A. Interaction between the CsCl-PbCl₂ (18.3-81.7 mol %)-PbO System Components / I.D.Zakiryanova, A.S.Kholkina, I.V.Korzun, A.O. Khudorozhkova // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – № 8. – P. H5322-H5326.
88. Zakir'yanova, I. D. Raman Spectra and Conductivity of PbO–PbCl₂–CsCl Melts / I. D. Zakir'yanova, P. A. Arkhipov - Russian Metallurgy (Metally). – Vol. 2017. – No. 2. – P. 86–90 (перевод статьи из журнала: Расплавы. 2016. № 5. С. 404-412).
89. Холкина, А.С. Электропроводность расплавленной системы CsCl-PCl₂-PbO / А.С. Холкина, П.А. Архипов, А.В. Баушева, А.О. Худорожкова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тезисы докладов 26-й Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург. 27-29 апреля 2016. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2016. – С. 374-375.
90. Podsiadlo, H. Phase equilibria in the binary system PbCl₂-PbO / H. Podsiadlo // J. Thermal. Anal. – 1991. – 37. – P. 613-626.
91. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 1. Двойные системы с общим анионом [от AgBr – CsBr до I₂(WO₄ – Rb₂(WO₄)]. Справочник под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. – М.: Металлургия, 1977. – 416 с.
92. GABRIEL, A. Phase diagram measurements and thermodynamic analysis of the PbCl₂-NaCl, PbCl₂-KCl, and PbCl₂-KCl-NaCl systems / A. GABRIEL, A. D. PELTON // CAN. J. CHEM. – 1985 – VOL.63. – P. 3276 – 3282
93. Ефремов, А.Н. Свойства электролита для рафинирования черного свинца электродов / А.Н. Ефремов, А.П. Аписаров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конф. с элементами научной школы (24-27 нояб. 2009 г.), Екатеринбург. – 2009. – С. 85

94. Ефремов, А.Н. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквимольной смеси KCl-PbCl_2 с добавками оксида свинца / А.Н. Ефремов, Н.П. Кулик, А.А. Катаев, А.П. Аписаров, А.А. Редькин, А.Ю. Чуйкин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – № 5. – С. 10-16.
95. Landolt-Bornstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin Hiedelberg. – 1999.
96. Марков, Б.Ф. Термодинамические свойства расплавов солевых систем / Б.Ф. Марков, С.В. Волков, В.Д. Присяжный и др. – Киев.: Наукова думка, 1985. – 170 с.
97. Sternberg S., Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salt mixtures: $\text{PbCl}_2\text{-LiCl}$; $\text{PbCl}_2\text{-RbCl}$; $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ / S. Sternberg, U Uasilesku // Rev. Roum. Chim. – 1968. – 13 (3) – P. 265-279.
98. Sternberg, S. Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salt mixtures: KCl-KBr ; $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$; $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ / S. Sternberg // Rev. Roum. Chim. – 1967. – 12 (10) – P. 1187-1197.
99. Pershin, P.S. Thermodynamic properties of dilute solutions of lead (II) oxide in an equimolar mixture of KCl-PbCl_2 / P.S. Pershin, V.P. Batukhtin, N.I. Shurov, P.A. Arkhipov, Yu.P. Zaikov // Journal of Chemical Engineering Data. – 2012. – 57 (10). – P. 2811–2816.
100. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О.А. Есин, П.В. Гельд, Ч.2. М.: Металлургия, 1966 – 520 с.
101. Duke, F.R. Transport Numbers and Ionic Mobilities in the System Potassium Chloride-Lead Chloride / F.R. Duke, R.A. Fleming // J. Electrochem. Soc. – 1957. – v. 104. – P. 251 – 254.
102. Zhiyuan, Chen Electrical conductivity of $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ system at 1080 K / Chen Zhiyuan, Liu Junhao, Yu Ziyou, Chou Kuo-Chih // Thermochemica Acta. –2012. – 543. – P. 107–112.

103. Рафальский, В.В. Физико-химические свойства систем на основе хлоридов щелочных металлов / В.В. Рафальский // Укр. хим. ж. – 1960. – Т. 26. – С. 585 – 587.
104. Беляев, А.Н. Физическая химия расплавленных солей / А.Н. Беляев, Е.А. Жемчужина, Л.А. Фирсанова // М., «Металлургия». – 1957. – 312 с.
105. Easteal, A.J. Electrical conductance of molten lead chloride and its mixtures with potassium chloride / A.J. Easteal, I.M. Hodge // J. Phys. Chem. – 1970. – №74 (4). – P. 730 – 735.
106. Jinze, Li. Electrical Conductivity of LiCl–KCl–CsCl Melts / Li Jinze, Gao Bingliang, Chen Wenting, Liu Chengyuan, Shi Zhongning, Hu Xianwei and Wang Zhaowen // Journal of Chemical Engineering Data. – 2016. – 61 (4). – P.. 1449-1453. doi: 10.1021/CAU.jced.5b00682
107. Тарасова, Н.М. Электропроводность системы $PbCl_2$ -KCl / Н.М. Тарасова // ЖФХ –1947. – Т. 23. – С. 487.
108. Bloom, H. A note on the graphical analysis of survival data / H. Bloom, E. Neymann // Proc. Roy. Soc. A. – 1947. – №188. – С. 392 – 394.
109. Лантратов, М.Ф. Электропроводность расплавленных солей. II. Система $PbCl_2$ – KCl. / М.Ф. Лантратов, О.Ф. Моисеева // ЖФХ. –1960. – т. 34. – №2. – С. 367 – 373.
110. Apisarov, A.A. Electrical Conductivity of Molten Fluoride–Chloride Electrolytes Containing K_2SiF_6 and SiO_2 / Apisarov A.A., Redkin A.A., Zaikov Y.P., Chemezov O.V., Isakov A.V. // Journal of Chemical Engineering Data. – 2011. – 56. – P. 4733–4735.
111. Korenko, Michal Electrical conductivity of systems based on Na_3AlF_6 - SiO_2 melt / Michal Korenko, Jozef Priscak, Frantisek Simko // Chemical Papers. – 2013. – 67 (10). – P.1350-1354. DOI: 10.2478/s11696-013-0393-x.
112. Pavlovskii, V. A. Density and Electrical Conductivity of NaF-NaCl- WO_3 Melts / V. A. Pavlovskii // Inorganic Materials. – Vol. 39. – No. 11. – 2003. – P. 1208-1211. Translated from Neorganicheskie Materialy. – Vol. 39. – No. 11. – 2003. – P. 1394-1397.

113. Kryukovsky, V. Electrical conductivity of low melting cryolite melts / V. Kryukovsky, A. Frolov, O. Tkacheva, A. Redkin, Yu. Zaikov, V. Khokhlov, A. Apisarov // *Light metals*. - 2006. - P. 409.

114. Danek, V. Density and Electrical conductivity of melts of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-Al}_2\text{O}_3$ / V. Danek, M. Chrenkova, A. Silny // *Proceedings the International Harald A. Oye Symposium. Norway*. - 1995. – P.83.

115. Дедюхин, А. Е. Электропроводность расплавленной системы [(KF-AlF₃)-NaF]-Al₂O₃/А. Е. Дедюхин, А. П. Аписаров, О. Ю. Ткачева, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков, А. В. Фролов, А. О. Гусев // *Расплавы*. – 2009. - № 2. - С.18.

116. Бакин, К.В. Электропроводность расплавов NaF-AlF₃-CaF₃-Al₂O₃ / К.В. Бакин, О.Н. Симакова, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, Д.А.Симаков, А. О. Гусев // *Расплавы*. – 2009. - № 6. - С.28.

117. HUANG, You-guo Electrical conductivity of (N a₃AlF₆-40%K₃AlF₆)-AlF₃-Al₂O₃ melts / You-guo HUANG, Yan-qing LAI, Zhong-liang TIAN, Jie LI, Ye-xiang LIU, Qing-yu LI // *J. Cent. South Univ. Technol.* – 2008. – 15. – P. 819-823 DOI: 10.1007/s11771-008-0151-3.

118. Медведев, В.А. Термодинамические константы веществ / В.А. Медведев, Г.А. Бергман, Л.В. Гуревич по ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. Вып. 4, ч.1. – 509 с.

119. Arkhipov, Pavel A. Phase Equilibria and Interaction Between the CsCl–PbCl₂–PbO System Components / Pavel A. Arkhipov, Irina D. Zakiryanova, Anna S. Kholkina, Alexandra V. Vausheva, Anastasia O. Khudorozhkova. // *Z. Naturforsch.* – 2015. – 70a. – P.851-858.

120. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. – Справочник. Л. Изд-во: "Химия", 1972. – 384 с.

121. Zabłocka-Malicka, M. Electrical conductivity of molten KCl–DyCl₃ system – comparison with other KCl–LnCl₃ systems / M. Zabłocka-Malicka, W. Szczepaniak, B. Ciechanowski // *Electrochim. Acta*. – 2013. – 114. – P. 424–429.

122. Zabłocka-Malicka, M. Electrical conductivity of molten cesium chloride–dysprosium(III) chloride system / M. Zabłocka-Malicka, W. Szczepaniak // *J. Molecular Liquids*. – 2015. – 208. – P. 47–51.

123. Janz, G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data / G.J. Janz // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1988. – 17 (Suppl. 2). – P. 187 (ref. V.A. Khokholov, M.V. Smirnov, *Zhur. Priklad. Khim.* – 1970. – 43. – P. 302).

124. Kovalevskii, A.V. Temperature dependence of electric conductivity of molten binary mixtures of alkali and rare-earth metals chlorides / A.V. Kovalevskii, V.I. Shishalov // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2006. – 80 (3). – P. 449–452.

125. A.M. Potapov, L. Rycerz, E.S. Filatov, M. Gaune-Escard, Electrical conductivity of melts containing rare-earth halides. II. $MCl-PrCl_3$ ($M = Li, Rb, Cs$), *Z. Naturforsch.* 68a (2013) 59–65.

126. Potapov, A.M. Electrical conductivity of melts containing rare-earth halides. I. $MCl-NdCl_3$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) / A.M. Potapov, L. Rycerz, M. Gaune-Escard // *Z. Naturforsch.* 2007. – 62a. – P. 431–440.

127. Антипин, Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей / Л.Н. Антипин, С.Ф. Важенин. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1964. – 356 с.

128. Смирнов, М.В., Структура расплавленных солей / В.М. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов // *Электрохимия*. – 1966. – Т. 2. – № 11. – С. 1240–1247.

129. Rollet, A. Studies of the local structures of molten metal halides / A. Rollet, M. Salanne // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*. – 2011. – 107. – P. 88–123. doi:10.1039/C1PC90003J

130. Nikl, M. Optical and structural properties of ternary nanoaggregates in CsI-PbI₂ co-evaporated thin films / M. Nikl, K. Nitsch, J. Chval, F. Somma, A.R. Phani, S. Santucci, C. Giampaolo, P. Fabeni, G.P. Pazzi, X.Q. Feng // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000. – 12. – P. 1939–1946.

131. Brooker, M.H. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors / M.H. Brooker, G.N. Papatheodorou // In: Advances in molten salt chemistry V.5. – Amsterdam-Tokyo. – 1983. – P. 27-118.
132. Papatheodorou, G.N. Light scattering from molten salts: structure and dynamics / G.N. Papatheodorou, S.N. Yannopoulos // In: Molten Salts: From Fundamentals to Applications. – M. Gaune-Escard NATO-ASI series. – Kluwer-Boston. – 2002. – P.47-106.
133. Ozin, G. A. The single crystal Raman spectrum of orthorhombic PbCl_2 / G. A. Ozin // Canadian J. of Chem. – 1970. – V. 48. – P. 2931-2933.
134. Trettenhahn, G. L. Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO_4 system and some related compounds / G. L. Trettenhahn, G. E. Nauer, A. Neckel // Vibrational spectroscopy. – 1993. – 5. – P. 85-100.
135. Calistru, M. Identification of the symmetry of phonon modes in CsPbCl_3 in phase IV by Raman and resonance-Raman scattering Data / M. Calistru, L. Mihut, S. Lefrant, I. Baltog // J. Appl. Phys – 1997. – 82 (11). – P. 5391-5395.
136. Oyamada, R. Raman Spectra of the Fused $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ System / R. Oyamada // J. of Physical Society of Japan. – 1974. – 36. – P. 903.
137. Zaykov, Y. P. Interaction between SiO_2 and a $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ Melt / Y. P. Zaykov, A. V. Isakov, I. D. Zakiryanova, O. G. Reznitskikh, O. V. Chemezov, A. A. Redkin // J. Phys. Chem. B. – 2014. – 118. – P.1584 -1588.
138. Devyatkin, S.V. Chemical, and Electrochemical Behavior of Boron Oxide in Cryolite-Alumina Melts / Devyatkin S. V., Kaptay G. // Physical Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – No. 4. – P. 565-568.
139. Kaptay, G. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts / G. Kaptay, S.A. Kuznetsov // Plasmas & Ions. – 1999. – Volume 2. – Issue 2. – P. 45-56.
140. Renaud, M. Contribution a l'étude des mélanges liquides $\text{PbCl}_2\text{-PbO}$ / M. Renaud, E. Poidatz, J-E. Chaix // Can. J.Chem. – 1970. – V. 48. – P.2061-2064.

141. Hacetoglu, A. Thermodynamic behaviour of molten metal oxyclorides. 1. The PbO-PbCl₂ system / A. Hacetoglu, S. N. Flengas. // Can. J.Chem. – 1990. – V. 68. – P. 236-242.

142. Закирьянов, Д.О. Фононный спектр оксихлорида свинца Pb₃Cl₂O₂: ab initio расчет и эксперимент / Д.О. Закирьянов, В.А. Чернышов, И.Д. Закирьянова //Физика твердого тела. – 2016. – Том 58. – Вып. 2. – С.317-323.

143. Siidra, O.I. Crystal chemistry of the mendipite-type system Pb₃O₂Cl₂ – Pb₃O₂Br₂ / O.I. Siidra, S.V. Krivovichev, T. Armbruster, W. Depmeier // Z. Kristallogr. – 2008. – 223. – P. 204-211.

144. Frost, R. Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper / R. Frost, P. Williams // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy. – 2004. – 60. – № 8-9. – 2071-2077.

145. Закирьянова, И.Д. Механизм взаимодействия оксида свинца (II) с расплавом смеси солей PbCl₂ и CsCl по данным спектроскопии КР / Закирьянова И.Д., Архипов П.А., Закирьянов Д.О. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т.82. – № 6. – С. 826-831.

146. Пат. 2291213 РФ МПК C22B13/06 Способ рафинирования свинца от примесей / Козицын А.А.[и др.], РФ; Патентообладатель(и):Открытое акционерное общество "Уралэлектромедь", Общество с ограниченной ответственностью "Электрохимические технологии металлов". – № 2004138180/02 заявл.27.12.2004; опубл. 01.10.2007. – 4 с.

147. Пат. 2487199 РФ МПК C25C 3/34 Способ электролитического получения свинца / Архипов П.А.[и др.], РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – № 2011139414/02 заявл.24.11.2011; опубл. 10.07.2013. – 4 с.

148. Вагнер, К. Термодинамика сплавов. – М: Издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1957. – 179 с.

149. Oriani, R.A. Electrochemical Techniques in the Thermodynamics of Metallic Systems / R.A. Oriani // Journal of Electrochemical Society. – Vol. 103. – № 3. – 1956. – P. 191.

150. Морачевский, А.Г. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем / А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдериш, И.Б. Куценок. – М.: ИКЦ Академкнига, 2003. – 334 с.

151. Морачевский, А.Г. Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / А.Г. Морачевский, А.И. Демидов – СПб.: Изд. политехнического ун-та. – 2016. – 151 с.

152. Vassiliev, V.P. New EMF measurements and thermodynamic evaluation of the In–Pb–Zn system / V.P. Vassiliev, V.A. Lysenko, Weiping Gong // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – 654. – P.49.

153. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямщиков – Челябинск: Metallurgy. – 1989. – 336 с.

154. Мартынов, П.Н. Анализ современного состояния технологии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей / П.Н. Мартынов, В.И. Рачков, Р.Ш. Асхадулин, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов // Атомная энергия – 2014. – Т.116. – № 4. – С.234.

155. Мартынов, П.Н. Современные вопросы и задачи технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей ЯЭУ (свинец, свинец-висмут) / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадулин, Ю.И. Орлов, А.Н. Стороженко // Серия: ЯДЕРНО-РЕФКТОРНЫЕ КОНСТАНТЫ – 2015. – №2. – С.60.

156. Легких, А.Ю. Концептуальные аспекты охлаждения корпуса плавильного агрегата тяжелым жидкометаллическим теплоносителем / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадулин, П.Н. Мартынов, В.П. Мельников, А.Н. Стороженко // Изв. вузов Ядерная энергетика – 2016. – №2. – С.143.

157. Niculescu, F. Experimental Researches Regarding the Thermodynamic Activities in the Binary Pb-Sb Alloy System/ F. Niculescu, D. Marcu, S. Burciu, M.

Buzatu, I. M. Petrescu, N. Serban, G. Iacob // *J. Phase Equilib. Diffus.* –2017. – 38. – P. 700.

158. Зайков, Ю.П. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Sb / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия.* – 2007. – №2. – С.11-17.

159. Зайков, Ю.П. Электродные потенциалы сплавов Pb-Sb в расплавленных хлоридах калия и свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г. Молчанова // *Расплавы.* – 2006. – №6. – С.30-35.

160. Архипов, П.А. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb в хлоридных расплавах // П.А. Архипов, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова, О.Е. Селиванов, В.В. Ашихин // *Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов.* Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября. – 2004. – С.121.

161. Архипов, П.А. Оценивание параметров электрохимического поведения свинца в ионных расплавах / П.А. Архипов, С.И. Кумков // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Тезисы докладов XIV Российской конференции (с международным участием).* 10-14 сентября 2007 г. В 2-х т. Екатеринбург: Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – 2007. – Т.1. – С.12.

162. Arkhipov, P.A. The study of interaction between the Pb-Sb alloys and chloride melts / Arkhipov P.A, Zaikov Yu.P., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu. R. Khalimullina Yu. R. // *Proceedings of the seventh israeli-russian bi-national workshop* 2008. 4-11 August. Perm. – 2008. – P. 4.

163. Agarwal, R. Calorimetric investigation of Pb-Bi system / R. Agarwal, P. Samui, R.A. Jat, Z. Singh, B.K. Sen // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – 490. – P. 150.

164. Ye, C. Measurements of fine structures in the lead-bismuth eutectic alloy melts by differential scanning calorimetry / C. Ye, Q. Li, P. Wu, G. Tang, W. Liu //

Proceedings of the 2016 24th International Conference on Nuclear Engineering ICONE 24 June 26-30, Charlotte, North Carolina. – 2016. P.4.

165. Arkhipov, P. The study of the interaction between Pb-Bi alloys and chloride melts (Conference Paper) / P. Arkhipov, Yu. Khalimullina, Yu. Zaikov, P. Pershin // ISBN: 978-394027637. Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011. - V. 2. – 2011. – P. 357-362.

166. Халимуллина, Ю.Р. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2011. – № 3. – С. 3.

167. Arkhipov, P.A. Estimation of the activity of lead in the binary Pb-Sb and Pb-Bi systems / P.A. Arkhipov, S.I. Kumkov, Y.R. Khalimullina, A.S. Kholkina // Russian metallurgy (Metally). – 2013. – № 2. – P. 115-122.

168. Мацькова, А.С. Термодинамические характеристики сплавов Pb-Bi / А.С. Мацькова, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции с элементами научной школы – 2009. – С.85-88.

169. Zaikov, Yu. Thermodynamic properties of Pb-Bi liquid alloys / Yu. Zaikov, P. Arkhipov, V. Ashikhin, Yu. Khalimullina // The optimization of the composition, structure and properties of the metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials: Proceedings of the eighth Israeli-Russian Bi-national Workshop 2009, June 28 – July 03, Jerusalem. – 2009. – P. 24.

170. Халимуллина, Ю.Р. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Г.В. Скопов, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2010. – № 5. – С. 34-43.

171. Холкина, А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в хлоридном расплаве / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и

электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 13-19 сентября, Нальчик. – 2010. – С. 50.

172. Морачевский, А.Г. Исследования термодинамических свойств жидких сплавов системы Cd-Bi-Sb методом электродвижущих сил / А.Г. Морачевский, Л.Н. Герасименко, В.А. Журавлев // Цветная металлургия. – 1967. – № 5. – С.90.

173. Massalski T.V. Binary Alloy Phase diagrams / T.V. Massalski. – USA.: ASM Metals Park, 1987. – 2224 p.

174. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем /Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.3. – к.1. – С.872.

175. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем /Н.П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – Т.1. – С.991.

176. Ohnuma, I. Thermodynamic database for phase diagrams in micro-soldering alloys / I. Ohnuma, X.J. Liu, H. Ohtani, K. Ishida // Journal of electronic materials. –1999. – Vol. 28. – № 11. – P. 1164-1171.

177. Степанов, Е.А. Равновесные потенциалы тройных сплавов Pb-(Sb-Bi) в хлоридных расплавах /Е.А. Степанов, А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П., Молчанова Н.Г., Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С.397-398.

178. Холкина, А.С. Термодинамические свойства свинца в Pb-(Sb-Bi) сплавах / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 2013. С.356-357.

179. Холкина, А.С. Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Chimika Techno Acta. №1. 2014. P. 33- 37.

180. Холкина А.С. Равновесные потенциалы сплавов Pb-SbBi_(0.5-0.5) в расплаве KCl-PbCl₂ / А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов // Альманах 106

современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2014. № 12(90). С. 121-123. (ISSN 1993-5552).

181. Arkhipov, P.A. EMF Measurements in the Liquid Pb|PbCl₂-KCl|Pb-Sb-Bi System / P. A. Arkhipov, A. S. Kholkina, Yu. P. Zaykov // Journal Electrochemical Society. – 2016. – V. 163(2). – P. H30-H35.

182. Guo, Z. Thermodynamic properties of liquid Au–Bi–Sn alloys / Z. Guo, M. Yuan, M. Hindler, A. Mikula // J. Chem. Thermodynamics. – 2012. – 48. – P. 201-206.

183. Guo, Z. Thermodynamic properties of liquid Au–Cu–Sn alloys determined from electromotive force measurements / Z. Guo, M. Hindler, W. Yuan, A. Mikula // Thermochemica Acta. – 2011. – 525. – P. 183-189.

184. Živkovic, D Comparative thermodynamic investigation of the Bi-GaSb system / D. Živkovic, Ž. Živkovic, L. Stuparevic, S. Ranèic // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – Vol. 65. – P. 805–819

185. Živkovic, D Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // D. Živkovic, D. Manasijevec, Ž. Živkovic // Thermochemica Acta. – 2004. – Vol. 417. –P. 119–125

186. Морачевский, А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем / А.Г. Морачевский, – М: Metallurgia. – 1987. – 240 с.

187. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков, Е.Г. Фирсова – СПб.: Изд. «Лань». – 2018. – 208 с.

188. Kaptay, G. On the Tendency of Solutions to Tend Toward Ideal Solutions at High Temperatures / G. Kaptay / Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – 43. – P. 531–543.

189. Kaptay, G. On the abilities and limitations of the linear, exponential and combined models to describe the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solutions / G. Kaptay / CALPHAD. – 2014. – 44. – P. 81–94.

190. Darken, L. S. Application of the Gibbs-Duhem Equation to Ternary and Multicomponent Systems / L. S. Darken // J Am. Chem. Soc. – 1950. – P. 2909.

191. Agarwal, R. Enthalpy increment and heat capacity of Pb_3Bi . / R. Agarwal, P. Samui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – 508. – P. 333-337.
192. Smolenskii, V. V. Thermodynamics of Nd–Ga–Al and U–Ga–Al Alloys and Uranium/Neodymium Separation Factor in the Molten Ga–Al/3LiCl–2KCl System / V. V. Smolenskii, A. V. Novoselova, V. A. Volkovich, A. G. Osipenko and T. R. Griffiths // *Radiochemistry*, – 2015. – Vol. 57. – No. 6. – P. 591–595.
193. Смоленский, В. В. Коэффициенты разделения U/La и U/Nd в расплавленной системе Ga–In/3LiCl–2KCl / В. В. Смоленский, А. В. Новоселова, А. Г. Осипенко, Я. М. Лукьянова // *Расплавы*, – 2015. – No. 1. – С.49.
194. Wang, Lu Electrochemical Extraction of Cerium by Forming Ce-Zn Alloys in LiCl-KCl Eutectic on W and Liquid Zn Electrodes / Lu Wang, Ya-Lan Liu, Kui Liu, Shuang-Ling Tang, Li-Yong Yuan, Tong Lu, Zhi-Fang Chai, and Wei-Qun Shi // *J. Electrochem. Soc.*, – 2015. – 162 (9). – P. E179.
195. Han, Wei Electrochemical Extraction of Holmium and Thermodynamic Properties of Ho-Bi Alloys in LiCl-KCl Eutectic / Wei Han, Zhuyao Li, Mei Li, Wenlong Li, Xingmei Zhang, Xiaoguang Yang, Milin Zhang, and Yang Sun // *J. Electrochem. Soc.*, – 2017. – 164 (4). – P. E62.
196. Li, Xing ZnCl₂ and Liquid Zinc Assisted Electrochemical Extraction of Thulium from LiCl-KCl Melt / Xing Li, Yong-De Yan, Mi-Lin Zhang, Yun Xue, Hao Tang, Zhi-Ping Zhou, Xiao-Nan Yang and Zhi-Jian Zhang // *J. Electrochem. Soc.*, – 2014. – 161 (5). – P. D248.
197. Ничков, И.Ф. Анодное растворение сплавов висмута с торием и свинцом в расплавленных хлоридных солях / И.Ф. Ничков, В.Е. Дмитриев, С.П. Распопин // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. – 1961. – № 2. – С. 81-87.
198. Делимарский, Ю.К. Электрохимическое разделение двойных сплавов свинца с висмутом, сурьмой, мышьяком и оловом в расплавленном электролите / Ю.К. Делимарский, П.П. Туров, Е.Б. Гитман // *Украинский химический журнал*. – 1955. – Т.21. – С. 687.
199. Алабышев, А.Ф. Электрохимическое разделение свинца и висмута в расплавленном электролите / А.Ф. Алабышев, Е.М. Гельман // *Цветные металлы*.

– 1946. – № 2. – С.37-43.

200. Пятков, В.И. Анодное растворение сурьмы и её сплавов с цинком в хлоридно-фторидных расплавах / В.И. Пятков, Н.М. Климовский, В.В. Изовский, В.А. Лебедев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1976. – № 1. – С.82-84.

201. Сажин, Н.П. Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы / Н.П. Сажин, Л.Я. Кроль, В.В. Ильченко. – Москва: Металлургиздат. 1959. – Т.1. – 809 с.

202. Розловский, А.А. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей / А.А. Розловский, А.А. Булдаков, Г.Н. Ефимов. – Киев: Наукова думка, 1971. – 157 с.

203. Wei, Shuquan Electrochemical behavior of antimony and electrodeposition of Mg–Li–Sb alloys from chloride melts / Shuquan Wei, Milin Zhang, Wei Han, Yongde Yan, Yun Xue, Meng Zhang, Bin Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2011. – 56. P. 4159 – 4166.

204. Ebe, Hirofumi Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and their alloys in AlCl_3 – NaCl – KCl molten salt / Hirofumi Ebe, Mikito Ueda, Toshiaki Ohtsuka // *Electrochimica Acta*. – 2007. – 53. – P. 100–105.

205. Архипов, П.А. Анодные процессы на жидкометаллическом электроде из сплавов свинца / П.А. Архипов, А.С. Холкина, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. – 2018. – №2. – Часть1. – С.386 – 388.

206. Зайков, Ю.П. Анодная поляризация сплавов Pb-Sb в расплаве KCl – PbCl_2 / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г.Молчанова // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 10-14 сентября 2007, г. Екатеринбург. – 2007. – Т. 1. – С. 72.

207. Зайков, Ю.П. Анодное растворение сплавов Pb-Sb в эквимольной смеси хлоридов калия и свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, А.П. Храмов // Известия ВУЗов. Цветная

металлургия. – 2008. – № 4 – С. 11.

208. Khalimullina, Yu. R. Anodic behavior of Pb-Sb alloys in chloride melts / Yu. R. Khalimullina, A.B. Lebed, V.V. Ashikhin, Y.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, A.N. Efremov // Summaries 1 of 18th International Congress of Chemical and Process Engineering. Prague, 24-28 August. –2008. – P. 259.

209. Зайков, Ю.П. Термодинамика и кинетика электродных процессов при электрохимическом рафинировании черного свинца / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, А.С. Мацькова, В.В. Ашихин, Д.Л. Тропников // Комплексное использование вторичных ресурсов и отходов: тез. докл. II научно-практ. конф. (24-25 сент. 2009 г), С-Пб. – 2009. – С. 109.

210. Першин, П.С. Анодная поляризация сплавов Pb-Bi в хлоридном расплаве / П.С. Першин, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Г.В. Скопов, А.С. Холкина // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 13-19 сентября, Нальчик. – 2010. – С. 60.

211. Халимуллина, Ю.Р. Анодное поведение сплавов Pb-Bi в хлоридных расплавах / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, Г.В. Скопов, П.С. Першин, А.С. Холкина, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2010. – № 6. – С. 19-25.

212. Zaikov, Yu.P. Modeling of anodic dissolution of Pb-Sb alloys in chlorides melts / Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, Yu.R. Khalimullina and A.P. Khramov // Proceedings of the six international conference on mathematical and computer simulation of material technologies MMT-2010, 23-27 August, Ariel. – 2010. – P. 65.

213. Khalimullina, Yu. Anode polarization of Pb-Bi alloys in the KCl-PbCl₂ melt / Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov, V. Ashikhin, G. Skopov // Proceedings of the tenth Israel-Russian bi-national Workshop 2011, Jerusalem, 20 - 23 June. –2011. – P. 72.

214. Холкина, А.С. Анодная поляризация висмута в хлоридном расплаве / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Я.А. Десятник, Ю.П. Зайков // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей международной конференции молодых ученых, Энгельс, 25-28 апреля. – 2011. –

Том I. – С. 39-43.

215. Холкина, А.С. Анодная поляризация сплавов Bi-Sb-Pb в расплаве $KCl-PbCl_2$ / Холкина А.С., Архипов П.А., Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Молчанова Н.Г. // Первая междунар. конф. по интеллектоемким технологиям и энергетике (физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18-22 сентября: Сб. докл. – Екатеринбург: ООО “Издательский дом “Ажур”. – 2017. – С.787-790.

216. Лебедев, В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах / В.А. Лебедев. – Челябинск: Metallurgia, Челябинское отделение, 1993, – 232 с.

217. Лепинских, Б.М. Транспортные свойства металлургических и шлаковых расплавов: Справочное изд. / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов, С.Г. Бахвалов; под ред. Н.А. Ватолина. – Москва: Metallurgia, 1995. – 649 с.

218. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – Москва: Наука, 1976. – 138 с.

219. Лебедев, В.А. Методы определения условного стандартного потенциала сплавов и возможности использования его в электрохимии / В.А. Лебедев // Расплавы. – 1988. – Т.2. – вып. 5. – С.59-66.

220. Кажлаева, Р.И. Исследование термодинамических свойств растворов системы висмут-сурьма // Р.И. Кажлаева, М.Г. Шахтагинский, А.А. Кулиев, В.Н. Вигдорович // ЖФХ. – 1970. – № 10. – С. 2460-2464.

221. Холкина, А.С. Электродные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Первая междунар. конф. по интеллектоемким технологиям и энергетике (физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18-22 сентября: Сб. докл. – Екатеринбург: ООО “Издательский дом “Ажур”. – 2017. – С.784-786.

222. Архипов, П.А. Электродные потенциалы висмута в смеси хлоридов калия и свинца / П.А. Архипов, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – №9. – Р. 774-778.

223. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 31.12.2017) / Об охране окружающей среды. – 2017. – <https://fzakon.ru/laws/federalnyy-zakon-ot-10.01.2002-n-7-fz>
224. Томилов, А.П. Прикладная электрохимия / Учебник для ВУЗов. Под редакцией д.т.н., проф. Томилова А.П.: 3-е изд. – М: Химия. – 1984. – 520 с.
225. Dianbang, S. Lead electro refining / Mineral process and extraction. London. – 1984. – P. 599-605.
226. Тарасов, А.В. Металлургическая переработка вторичного свинца / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев, В.С. Сорокина – Под ред. А.В. Тарасова. М.: Гинцветмет. – 2003. – 224 с.
227. Ишанходжаев, С. Химия сурьмы и свинца / С. Ишанходжаев. – Ташкент: Фан. – 1984. – 152 с.
228. Абдураимов, С.Ж. Электролиз свинца из щелочных водно-кислородных растворов / С.Ж. Абдураимов, Г.А. Циганов, П.П. Байбородов, С. Ишанходжаев // Узб. хим. журн. – 1975. – №1. – С. 73.
229. Pat. 4,229,271 U.S., Int. Cl. C25C1/18. Method of recovering lead values from battery sludge / R.D. Prengaman, H.B. McDonald U.S.; RSR Corporation, U.S. – Appl. No. 42,158 ; Filed May 24, 1979 ; Date of Patent Oct. 21, 1980. – 12 p.
230. Pat. 4,026,776 U.S., Int. Cl. C25C1/14; C25C 1/22. Method for producing high purity lead / S. Hirakawa Japan; Mitsui & Smilting Co., Ltd., Japan – Appl. No. 597,714 ; Filed July 21, 1975 ; Date of Patent May 31, 1977. – 4 p.
231. Pat. 5,520,794 U.S., Int. Cl. C25C1/14. ELECTROWINNING OF LEAD / M.D. Gernon U.S.; Elf. Atochem North Providence, Inc., US – Appl. No. 440,606; Filed May 15, 1995 ; Date of Patent May 28, 1996. – 6 p.
232. Jin, B. A green electrorefining process for production of pure lead from methanesulfonic acid medium / B. Jin, D.B. Dreisinger // Separation and Purification Technology. – 2016 (170). – P. 199-207.
233. Электролитическое рафинирование свинца [Электронный ресурс] / metal-arhiv.ru, 2015. – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1550-elektroliticheskoe-rafinirovanie-svinca.html>

234. Потылицин, В.А. Современные технологии переработки свинецсодержащего сырья / В.А. Потылицин, А.В. Тарасов // Цветная металлургия. – 2014. – №6. – С. 29-42.
235. Wong, M.M. Fused-salt electrolysis for production of lead and zinc metals / M.M. Wong, F.P. Haver // Molten Salt electrolysis Metal Prod. Prod. Int. Symp., Grenoble, London. – 1977. – P. 21-29.
236. Haver, F.P. Recovery of lead from lead chloride by fused-salt electrolysis / F.P. Haver, C.H. Elges, D.L. Bixby, M.M. Wong // “Rept. Invest. Bur. Mines U.S. Dep. Inter.” – 1976. – №866. – 18 p.
237. Murphy, J.E. Production of lead Metal by US / J.E. Murphy, M.F. Chambers // Dep. Inter. – 1991. – №9335. P. 1-11.
238. Wong, M.M. Ferric chloride leach-electrolysis process for production of lead / M.M. Wong, F.P. Haver, R.G. Sandberg // Lead-Zinc-Tin80: Proc. World Symp. Met. And Envirion. Contr. 109th AIME Annu. Meet, Las Vegas, Nev., Febr. 24-28, 1980. – 1979. – P. 445-454.
239. Fleck, D.C. Effects of impurities in electrolytes on electrowinning of lead from lead chloride / D.C. Fleck, R.G. Sanderg, M.M. Wong // “Rept. Invest. Bur. Mines U.S. Dep. Inter.” – 1983. – №8742. – 18 p.
240. Авт. св. СССР 346884, Кл. С93 В 5/16 Расплав для электролитического осаждения свинца / Делимарский Ю.К. [и др.], СССР. – 1974.
241. Демимарский, Ю.К. Катодное выделение свинца из солевых расплавов / Ю.К. Демимарский, О.Г. Зарубицкий, В.Г. Будник // Известия вузов Цветная металлургия – 1968. – №4. – С. 27-30.
242. Зарубицкий, О.Г. Переработка полиметаллического техногенного сплава в хлоридных расплавах / О.Г.Зарубицкий, В.Г.Будник // Цветные металлы. – 2006. – Вып.5. – С. 32.
243. Зарубицкий, О.Г. Высокотемпературный электролиз в процессах свинцового производства / О.Г. Зарубицкий, В.Г. Будник, В.Т. Мелехин, В.Н. Горбач // Цветные металлы. – 1990. – Вып.5. – С. 41-44.

244. Панченко, И.Д. Электролитическое извлечение свинца из заводских веркблеев и висмутистых дроссов с применением расплавленных электролитов / И.Д. Панченко, Ю.К. Делимарский // ЖПХ. – 1960. – Т.38. – № 1. – С.153-157.
245. Mi-lin, Z. Electrochemical behavior of Pb(II) in LiCl-KCl-MgCl₂-PbCl₂ melts on Mo electrode / ZHANG Mi-lin, CHEN Li-jun, HAN Wei, YAN Yong-de, CAO Peng // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2012. – 22. – P. 711-716.
246. Jafarian, M. Electrocrystallization of Pb and Pb assisted Al on aluminum electrode from molten salt (AlCl₃-NaCl-KCl) / M. Jafarian, I. Danaee, A. Maleki, F. Gobal, M.G. Mahjani // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – 478. – P. 83-88.
247. Lima, M.E. Electrochemical reduction of lead chloride on some solid electrodes in fused NaCl-KCl mixtures / M.E Lima, J. Bouteillon // J. Appl. Electrochem. – 1991. – V.21. – P.824-828.
248. Haarberg, G.M. Metal deposition from chloride melts: I. Rates of diffusion in solvent melt / G.M. Haarberg, T. Store, R. Tunold // Electrochimica Acta. – 2012. – 76. – P. 256-261.
249. Guibert, A. Spectroelectrochemical studies of some species in fused PbCl₂ + KCl at 440 °C / A. Guibert and V. Plichon // J. Electroanal. Chem. – 1978. – 90. – P. 399-411.
250. Khalimullina, Yu.R. Mass Transfer of Lead Ions in The Chlorides Melt. / Yu.R. Khalimullina, P.A. Arkhipov, Yu.P. Zaikov, P.S. Pershin, V.V. Ashikhin // Abstract book of the 6TH International conference on diffusion in solids and liquids, Paris, 5-7 July, 2010. – 2010. – P. 133.
251. Zaikov, Yu.P. Cathode processes in KCl-PbCl₂ melt / Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, Yu.R. Khalimullina, V.V. Ashikhin // Proceedings of the ninth israeli-russian bi-national workshop, Belokurikha, 25-30 July, 2010. – 2010. – P. 186-197.
252. Першин, П.С. Вольтамперометрическое исследование процесса электроосаждения свинца из расплавов LiCl-KCl-PbCl₂ и LiCl-KCl-PbCl₂-PbO / П.С. Першин, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 16-20 сентября, 2013.

– 2013. – С. 261-263.

253. Першин, П.С. Катодное восстановление свинца в оксихлоридном расплаве $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ / П.С. Першин, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ": сб. материалов. Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 3 – 5 июня, г. Москва. – 2013. – С. 253.

254. Pershin, P. The electrodeposition of lead in LiCl-KCl-PbCl_2 and $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ melts / P. Pershin, Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov // J. Electrochem. Soc. – 2014. – 161(14). – P. D824-D830.

255. Першин, П.С., Катодный процесс экологической технологии электролитического рафинирования свинца в расплавах солей / П.С. Першин, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, А.С. Холкина, В.П. Батухтин, А.А. Катаев, М.Ю. Микрюков, Ю.П. Зайков // Сборник материалов межвузовской научно-практической конференции «Роль науки и образования в формировании «зеленого» мировоззрения молодежи», 13 февраля, г. Екатеринбург. – 2014. – С. 59-62.

256. Халимуллина, Ю.Р. Кинетика катодного процесса электровосстановления свинца из хлоридных расплавов / Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Тезисы III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», 17-19 ноября, 2014, С.-Петербург. СПбГТУ (ТИ), С.-Петербург. – 2014. – С.198-200.

257. Першин, П.С. Катодное восстановление свинца в оксихлоридном расплаве $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ / П.С. Першин, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2013. – №12. – С. 23-29.

258. Першин, П.С. Электродные процессы при электрорафинировании свинца в расплаве $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ / П.С. Першин, А.А. Бурич, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Т. 2. – № 2. – С. 112-115.

259. Авт. св. СССР 3389164, Кл. С22 d 3/02 Электролизная ванна для рафинирования металлов в расплавах / Делимарский Ю.К. [и др.], СССР. – 1973.

260. Зарубицкий, О. Г. Получение свинца и висмута электролизом в хлоридных расплавах / О. Г. Зарубицкий, А.А. Омельчук, В.Г. Будный, О.И. Бровина, И.П. Бровин // Цветные металлы. – 1978. – № 6. – С. 14-17.

261. Пат. 2114936 РФ МПК С25С 7/00 Электролизер для разделения металлов в расплаве солей / Дьяков В.Е.[и др.], РФ; Патентообладатель(и): ЗАО «НОК-РЕМ» (РФ) – заявл. 03.12.1996; опубл. 10.07.1998. – 4 с.

262. Пат. 2096532 РФ МПК С25С 7/00 Электролизер для разделения свинца и висмута / Дьяков В.Е., РФ; Патентообладатель(и): АО «Новосибирский оловянный комбинат» (РФ) – заявл. 27.02.1996; опубл. 20.11.1997. – 4 с.

263. Пат. 2418083 РФ МПК С22В 13/06 Электролизер для рафинирования свинца в расплаве солей / Архипов П.А.[и др.], РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 19.06.2009; опубл. 10.05.2011. – 5 с.

264. Авт. св. СССР 449990, Кл. С22 d 3/02 Электролизер разделения сплавов жидких тяжелых цветных металлов / Зарубицкий О.Г. [и др.], СССР. – 1974.

265. Wong, M. M. Ferric chloride leach-electrolysis process for production of lead / M. M. Wong, F. P. Haver, R. G. Sandberg // Lead-Zinc-Tin 80: Proc. World Symp. Met. And Envirion. Contr. 109th AIME Annu. Meet. – Las Vegas, 1979. – P. 445-454.

266. Wong, M. M. Integrated operation of ferric chloride leaching, molten-salt electrolysis process for production of lead / M. M. Wong., R. G. Sandberg, C. H. Elges, D. C. Fleck // Rept. Invest. Bur. Mines US Dep. Inter. – 1983. – № 8770. – P. 21 with ill.

267. Пат. 2522920 РФ МПК С25С 3/24 Электролизер для тонкослойного электролитического рафинирования металлического свинца / Архипов П.А. [и др.], РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 04.04.2013; опубл. 21.05.2014. – 6 с.

268. Павленко, И.Г. Электролитическая переработка свинца в расплавах с использованием пористой диафрагмы / И.Г. Павленко, А.П. Гринюк // Укр. хим. журнал. – 1963. – Т.29. – С. 868 – 872.

269. Першин, П.С. Экспериментальное изучение электролитического рафинирования свинца в солевых расплавах / П.С. Першин, Ю.Р. Халимуллина, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (МиШР-14)», ИМЕТ УрО РАН, 21-25 сентября, Екатеринбург. – 2015. – С. 238-239.

270. Омельчук, А.А. Электролиз в тонких слоях расплавленных электролитах / А.А. Омельчук, В.Г. Будник, О.Г. Зарубицкий, В.Т. Мелехин, В.Н. Горбач // ЖПХ. – 1990. – № 3. – С. 555 – 559.

271. Омельчук, А.А. перенос металлов при тонкослойном электролизе в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук // ЖПХ. – 1993. – № 8. – С. 1704 – 1709.

272. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз с жидкими электродами в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук, О.Г. Зарубицкий // Укр. хим. журнал. – 1994. – Т.60. – С. 503 – 512.

273. Омельчук, А.А. Рафинирование металлов в расплавленных электролитах с применением пористого вспомогательного электрода / А.А. Омельчук, О.Г. Зарубицкий // ЖПХ. – 1998. – № 4. – С. 609 – 613.

274. Зарубицкий, О.Г. Нетривиальные приемы электролиза ионных расплавов / О.Г. Зарубицкий // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т.66. – С. 5 – 13.

275. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук // Электрохимия. 2007. – Т.43. – № 9. – С.1060-1069.

276. Лебедев, В.А. Физико-химические основы электрорафинирования в расплавах с использованием пористых диафрагм. 1. / В.А. Лебедев, В.И. Сальников, А.В. Бабин, С.А. Житков, В.Ф. Стихин // Расплавы. – 1998. – № 2. –

С. 41 – 46.

277. Лебедев, В.А. Физико-химические основы электрорафинирования в расплавах с использованием пористых диафрагм. 2. / В.А. Лебедев, В.И. Сальников, А.В. Бабин, С.А. Житков, В.Ф. Стихин // Расплавы. – 1998. – № 3. – С. 56 – 61.

278. Лебедев, В.А. Тонкослойное рафинирование свинца в расплавленных хлоридах / В.А. Лебедев, В.И. Сальников, А.В. Бабин, В.Ф. Стихин, С.А. Житков, Н.В. Росликов // Расплавы. – 2004. – № 2. – С. 70 – 75.

279. Зарубицкий, О.Г. Рафинирование кадмия методом тонких слоев хлоридного расплава / О.Г. Зарубицкий, В.Г. Будник // ЖПХ. – 1994. – № 6. – С. 918 – 920.

280. Козин, В.Ф. Очистка кадмия в электролизере с биполярными электродами в хлоридном расплаве / В.Ф. Козин, А.А. Омельчук // Неорганические материалы. – 2000. – № 3. – С. 270 – 275.

281. Омельчук, А.А. Рафинирование цинка методом тонкослойного электролиза в расплавах / А.А. Омельчук, В.Ф. Козин // ЖПХ. – 1998. – № 11. – С. 1903 – 1905.

282. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз цинка в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук, В.Ф. Козин // Укр. хим. журнал. – 1998. – Т.64. – № 11. – С. 37 – 43.

283. Зарубицкий, О.Г. Рафинирование висмута методом тонкослойного электролиза в расплавленных электролитах / О.Г. Зарубицкий, В.Г. Будник, А.А. Омельчук // ЖПХ. – 1994. – № 6. – С. 921 – 923.

284. Омельчук, А.А. Перенос висмута при тонкослойном электролизе в расплавленных электролитах / А.А. Омельчук, В.Г. Будник, О.Г. Зарубицкий // Укр. хим. журнал. – 1995. – Т.61. – № 12. – С. 111 – 114.

285. Омельчук, А.А. Электрохимическое рафинирование олова через тонкие слои расплавленных электролитов / А.А. Омельчук, В.Н. Горбач, О.Г. Зарубицкий, В.Е. Дьяков // Укр. хим. журнал. – 1993. – Т.59. – № 6. – С. 604 – 608.

286. Казанбаев, Л.А. Электрохимическое рафинирование индия в расплавах хлоридных солей / Л.А. Казанбаев, В.В. Гейхман, П.А. Козлов, А.К. Марченко // Цветные металлы. – 2000. – № 6. – С. 46 – 49.

287. Казанбаев, Л.А. Электрохимическое рафинирование индия в тонких слоях хлоридных расплавах / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов, С.А. Загребин // Цветные металлы. – 2003. – № 1. – С. 39 – 44.

288. Омельчук, А.А. Электрохимическое рафинирование индия через тонкие слои расплавленных электролитов / А.А. Омельчук, В.Т. Мелехин, Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, А.К. Марченко // Цветные металлы. – 1992. – № 2. – С. 22 – 25.

289. Зарубицкий, О.Г. Электрохимическое извлечение серебра из свинцовых сплавов в хлоридных расплавах / О.Г. Зарубицкий, В.Г. Будник, А.А. Омельчук, В.Т. Мелехин, В.П. Опанасюк, Н.Ф. Захарченко // ЖПХ. – 2002. – № 4. – С. 572 – 575.

290. Козин, В.Ф. Электрохимическое разделение галлия и сопутствующих примесей в расплавах его соединений низших степеней окисления / В.Ф. Козин, А.А. Омельчук // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т.66. – № 5. – С. 52 – 56.

291. Козин, В.Ф. Рафинирование галлия в солевых расплавах, содержащих его соединения низших степеней окисления / В.Ф. Козин, А.А. Омельчук // Изв. вузов цвет. металлургия. – 2000. – Т.66. – № 5. – С. 27 – 32.

292. Омельчук, А.О. Микрорежполюсные электрохимические процессы и технологии в ионных расплавах / А.О. Омельчук // Укр. хим. журнал. – 2001. – Т.67. – № 7. – С. 37 – 43. (Укр.)

293. Пат. 94013574 РФ МПК С25С 3/34 Электролизер с биполярным электродом для рафинирования легкоплавких металлов / Зарубицкий О.Г., [и др.] РФ; Патентообладатель(и): АО «Челябинский электролитный цинковый завод» (РФ) – заявл. 18.04.1994; опубл. 10.04.1996. – 4 с.

294. Пат. 2090660 РФ МПК С25С 7/00 Электролизер для рафинирования легкоплавких металлов / Зарубицкий О.Г., [и др.] РФ; Патентообладатель(и): АО

«Челябинский электролитный цинковый завод» (РФ); Институт общей и неорганической химии АН Украины им.В.И.Вернадского (Украина) – заявл. 18.04.1994; опубл. 20.09.1997. – 4 с.

295. Зарубицкий, О.Г. Электрохимическое разделение многокомпонентных сплавов на основе олова в солевых расплавах / О.Г. Зарубицкий, В.П. Опанасюк, А.А. Омельчук, Н.Ф. Захарченко // ЖПХ. – 2001. – № 2. – С. 206 – 210.

296. Пат. 2415202 РФ МПК C25C 7/00 Биполярный электролизер для рафинирования чернового свинца / Архипов П.А. [и др.], РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 24.03.2010; опубл. 27.03.2011. – 7 с.

297. Халимуллина, Ю.Р. Разработка технологии переработки вторичного свинца в хлоридных расплавах / Ю.Р. Халимуллина, А.Б. Лебедь, В.В. Ашихин, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов //Вторая молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. – Верхняя-Пышма: ООО «УГМК-Холдинг». – 2007. – С. 3 –5.

298. Архипов, П.А. Технология электрорафинирования чернового свинца в хлоридном расплаве / П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Ю.П. Зайков, Ю.Р. Халимуллина // Третья молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. – Верхняя-Пышма: ООО «УГМК-Холдинг». – 2008. – С. 155 –158.

299. Халимуллина, Ю.Р. Технология электролитического рафинирования висмутистого сырья в хлоридных расплавах / Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, // Сборник докладов IV Молодежной научно-практической конференции «Инновационный потенциал молодежи – вклад в развитие ОАО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма. – 2012. – С. 55 –57.

300. Зайков, Ю.П. Электрохимическое рафинирование вторичного свинца в хлоридном расплаве / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // Тезисы докладов XIV Российской конференции

по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), 10-14 сентября 2007, г. Екатеринбург. – 2007. – С. 179.

301. Зайков, Ю.П. Технология электрорафинирования черного свинца в хлоридном расплаве / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. Екатеринбург.- 22-24 апреля. – 2008. – С. 167 – 168.

302. Khalimullina, Yu. Electrorefining of metallic lead-containing raw materials / Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov, V. Ashikhin, G. Skopov, A. Kholkina. // Proceedings of the eleventh israeli-russian bi-national workshop 2012. 9-14 July. Chernogolovka. – 2012. – P.68-75.

303. Зайков, Ю.П. Конструкция электролизера для рафинирования свинца в хлоридных расплавах / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.П. Батухтин, В.В. Ашихин, Д.Л. Тропников, В.В. Ежов // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября. – 2004. – С. 264 – 265.

304. Зайков, Ю.П. Электрохимическое извлечение металла из черного свинца, полученного из аккумуляторного лома / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Д.Л. Тропников, О.Ю. Бонаренко // Труды межотраслевой научно-практической конференции «Химия и металлургия: научно-технические разработки для промышленного производства». Екатеринбург, 20-23 апреля. – 2004. – С. 66 – 67.

305. Зайков, Ю.П. Анодный выход по току сплавов Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, К.А. Плеханов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г. Молчанова // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), Екатеринбург, 10-14 сентября. – 2007. – С. 71.

306. Зайков, Ю.П. Анодная поляризация и выход по току сплавов Pb-Sb в расплаве KCl-PbCl₂ / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина, Н.Г. Молчанова // – Расплавы. – 2007. – № 6. – С. 60-65.

307. Зайков, Ю.П. Разделение сплавов Pb-Sb электролизом в хлоридном расплаве. / Ю.П. Зайков, П.А. Архипов, В.В. Ашихин, Ю.Р. Халимуллина // – Расплавы. – 2008. – № 6. – С. 59-63.

308. Холкина, А.С. Влияние плотности тока и состава сплава Pb-Bi на выход по току / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, М.Ю. Микрюков, Н.Г. Молчанова, Н.И. Москаленко, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького, Екатеринбург, 20-24 апреля. – 2010. – С. 207-208.

309. Халимуллина, Ю.Р. Выход по току свинца (Pb) при электрорафинировании свинцово-висмутового сплава в хлоридном расплаве / Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // XVI российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 16-20 сентября. – 2013. – С. 351-355.

310. Ефремов, А.Н. Характер изменения плотности тока на жидкометаллическом электроде при электролизе в хлоридном расплаве / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Тезисы докладов XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием), г. Екатеринбург, 10-14 сентября. – 2007. – Т. 1. – С. 67.

311. Ефремов, А.Н. Распределение постоянного тока по поверхности жидкометаллического анода и в объеме электролита PbCl₂ / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №3. – С.12-19.

312. Ефремов, А.Н. Особенности распределения постоянного тока при электролизе с применением жидкометаллических электродов / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конф. с элементами научной школы (24-27 нояб. 2009 г.), Екатеринбург. – 2009. – С. 312-316.

313. Ефремов, А.Н. Моделирование электрического поля в электролизере с жидкометаллическим анодом / А.Н. Ефремов, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2012. – № 5. – С.37-42.
314. Ефремов, А.Н. Влияние состава электролита на распределение тока в электролизере с жидкометаллическими электродами. / А.Н. Ефремов, Ю.Р. Халимуллина, П.С. Першин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков Расплавы. – 2014. – №5. – С.46-53.
315. Ваграмян, А. Т. Распределение тока на поверхности электродов при электроосаждении металлов / А.Т. Ваграмян, Т.Б. Ильина-Какуева – М.: Metallurgizdat, 1956. – 68 с.
316. Мармер, Э.Н. Углеродистые материалы / Э.Н. Мармер – М.: Metallurgiya, 1973. – 136 с.
317. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч – Киев: Наукова думка, 1987. – 830с.
318. Дикусар, А.И. Рассеивающая способность разбавленного сернокислого электролита меднения при интенсивных режимах электроосаждения / А.И. Дикусар, Ж.И. Бобанова, С.П. Ющенко, И.В. Яковец // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, №1. – С. 91-96.
319. Harrap, B. S. The constitution of ionic liquids. Part 2. – The viscosity of the molten salt systems, $PbCl_2 + KCl$, $CdCl_2 + KCl$, $CdCl_2 + NaCl$, $PbCl_2 + CdCl_2$ / B. S. Harrap, E. Heymann // Transactions of the Faraday Society. – 1955. – Vol. 51. – P. 268-276.
320. Бэтчелор, Дж. К. Введение в динамику жидкости / Дж. К. Бэтчелор – М.: Мир, 1973. – 760 с.
321. Олдер, Б. Вычислительные методы в гидродинамике / Б. Олдер, С. Фернбах, М. Ротенберг – М.: Мир, 1967. – 384 с.
322. Ламб, Г. Гидродинамика / Г. Ламб – М.: ОГИЗ Гостехиздат, 1947. – 925с.
323. Биркгоф, Б. Гидродинамика / Б. Биркгоф – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 244 с.

324. Исаева, Л.А. Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях // Л.И. Исаева, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, Ю.Н. Рогозин // Электрохимия. – 1982. – №12. – С. 1697 – 1699.

325. Поляков, П.В. Массоперенос на жидком электроде в электрохимии расплавленных солей / П.В. Поляков, Л.И. Исаева, Ю.Г. Михалев, О.И. Богдановский // Электрохимия. – 1979. – №3. – С. 302 – 307.

326. Будников, П.П. Керамические материалы для агрессивных сред / П.П. Будников, Ф.Я.Харитонов. – Москва: Стройиздат, 1971. – 272с.

327. Кайнарский, И.С. Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярёва, И.Г. Орлова. – Москва: Металлургия, 1981. – 153с.

328. Борисов, Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.

329. Першин, П.С. Скорость растворения оксида свинца (II) в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ / П.С. Першин, А.А. Катаев, Н.И. Шуров, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2013. – № 2 – С. 3 – 8.

330. Пат. 2576409 РФ МПК C25C 3/34 Способ тонкослойного электролитического получения свинца/ Архипов П.А. [и др.], РФ; Патентообладатель(и): Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 31.10.2014; опубл. 10.03.2016. – 6 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(информационное)

Методика приготовления электролитов

Приготовление электролитов для исследований проводили, используя индивидуальные соли $PbCl_2$ (ЧДА), KCl (ХЧ), $CsCl$ (ХЧ) производитель ЗАО «ВЕКТОН» г. Санкт-Петербург. Индивидуальные хлориды свинца, калия и цезия переплавляли на воздухе. Плавы индивидуальных хлоридов смешивали в необходимом соотношении помещали в герметичную ячейку и продували сухим хлороводородом, повышая температуру до плавления, и продолжали продувку в течение 3-5 часов. Затем проводили дополнительную очистку расплава от кислородсодержащих примесей с помощью электролиза в потенциостатическом режиме при разности потенциалов 0,8 В, не превышающей потенциал выделения хлора (~1.3 В) относительно свинцового электрода сравнения. Катодом служил стеклоуглеродный тигель, анодом стержень из стеклоуглерода. Электрод сравнения – металлический свинец, находящийся в контакте с электролитом. Электролиз прекращали, когда ток, протекающий через электролит, уменьшался до нескольких миллиампер. Для этого требовалось обычно 5-8 часов. Рентгенограммы плава электролита до и после электролиза представлены на рисунках А1 и А2.

Оксид свинца марки «ХЧ» сушили при вакуумировании, плавил и выдерживали в атмосфере аргона в течение 3 часов при температуре 850 °С. Его растворы в эквимолярном расплаве $PbCl_2$ - KCl , $CsCl$ (18.3 мол. %)– $PbCl_2$ (81.7 мол. %) и $CsCl$ (71.3 мол. %)– $PbCl_2$ (28.7 мол. %) готовили гомогенизацией смесей этих хлоридов с добавкой оксида свинца под атмосферой аргона в течение 2-3 часов при температуре на 50-100 градусов выше температуры ликвидуса.

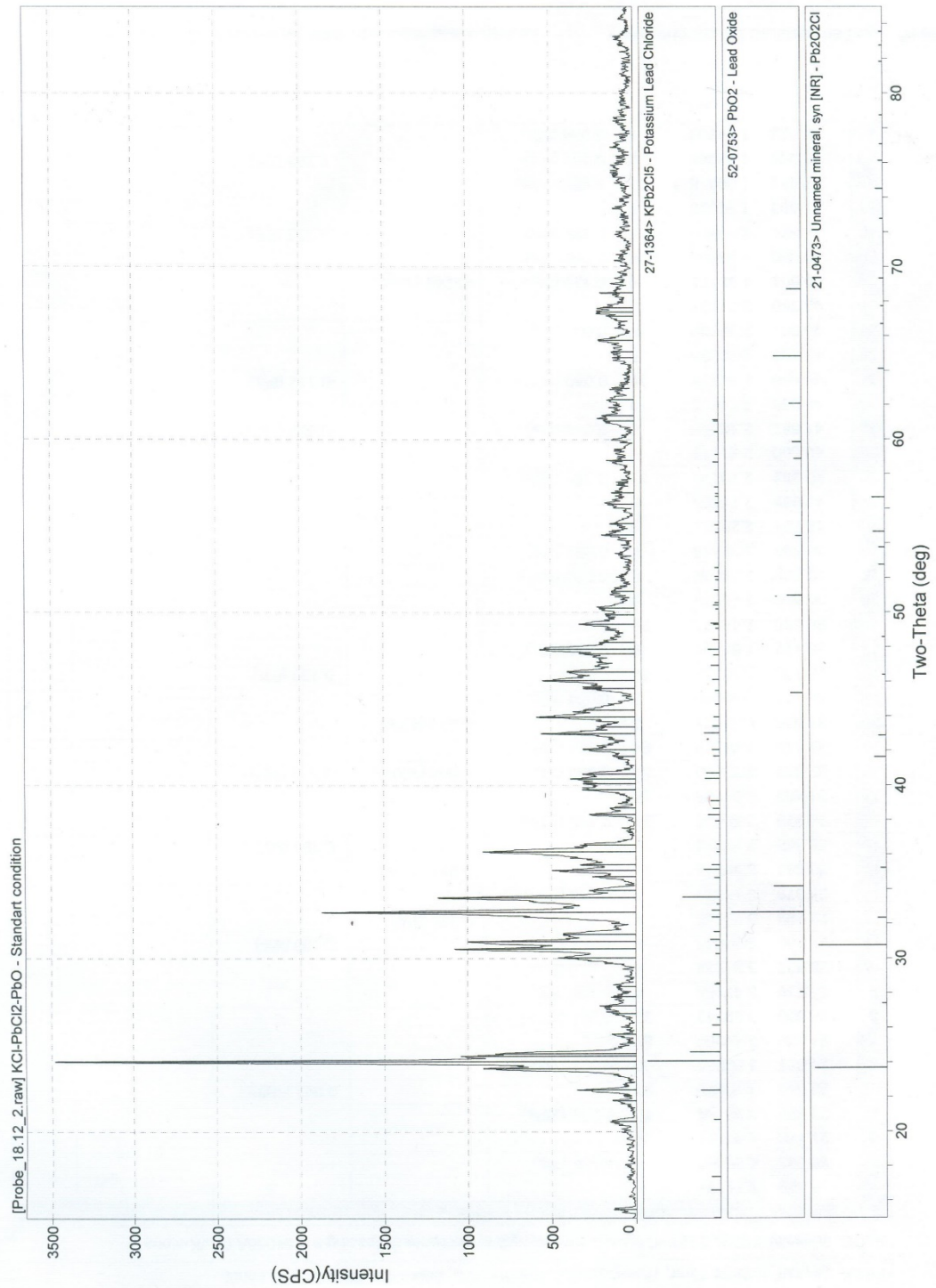


Рисунок А1 – Рентгенограмма плава электролита KCl-PbCl_2 после плавления в электролизере

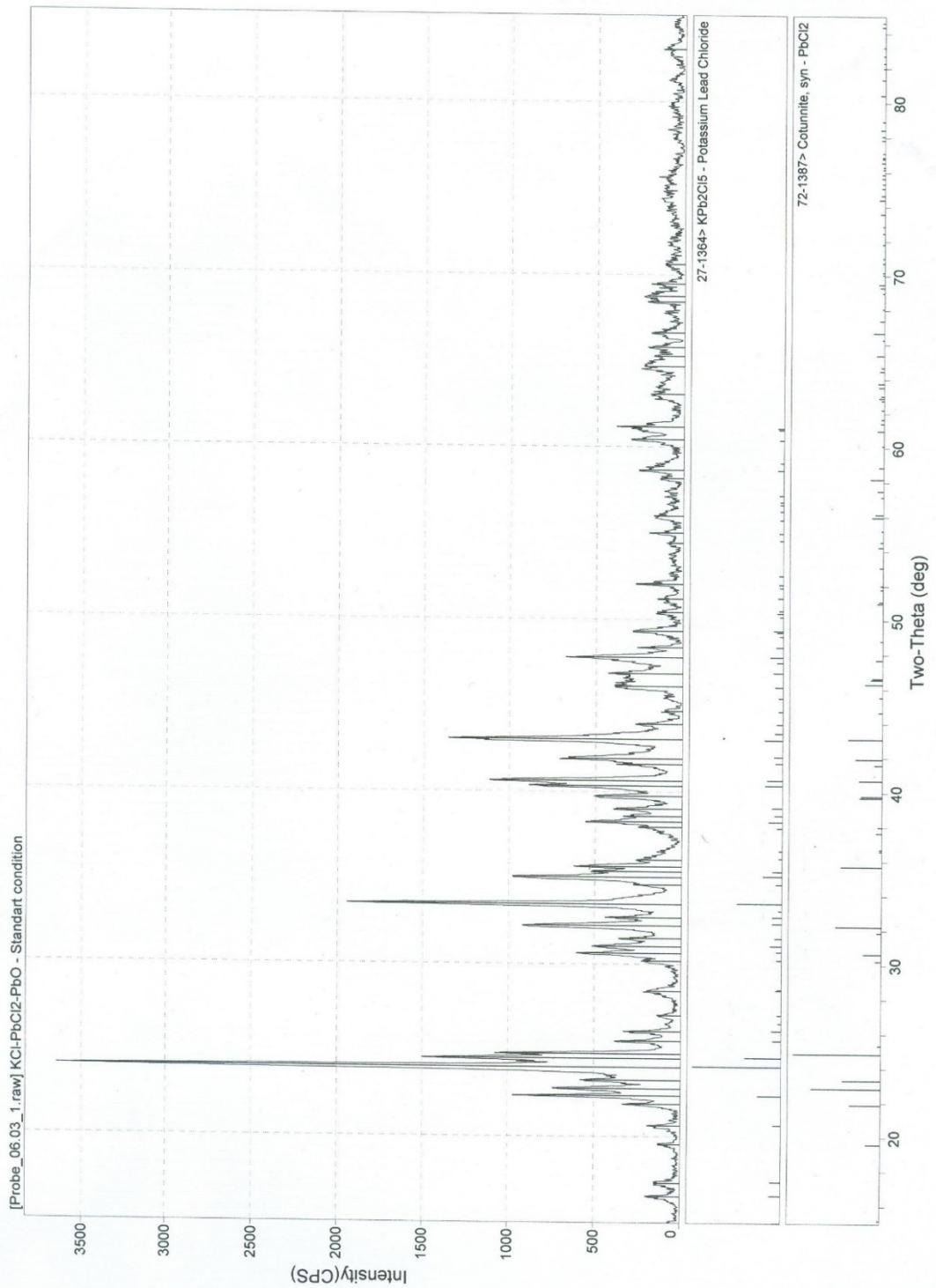


Рисунок А2 – Рентгенограмма плава электролита KCl-PbCl_2 после проработки его с использованием графитовых электродов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (информационное)

Расчет прочности и термостойкости диэлектрической пористой диафрагмы

Прочность. При работе электролизера на стенки и дно керамической диафрагмы действует давление со стороны металла. Так как давление катодного металла, находящегося внутри диафрагмы, направлено в противоположную сторону от давления анодного сплава, находящегося снаружи тигля. Расчет величины этих давлений:

а) Сила давления расплавленного металла на стенки и дно диафрагмы изнутри и снаружи определяется как:

$$F = \rho \cdot g \cdot V ,$$

где ρ – плотность металла, кг/м³;

$g = 9,81$ м/с² – ускорение свободного падения;

V – объем расплавленного металла, м³.

В расчете на пять диафрагм:

$$F_{\text{изнутри}} = -10330 \cdot 9,81 \cdot \frac{5 \cdot 3,14 \cdot 0,21^2 \cdot 0,8}{4} = 14,03 \text{ кН},$$

$$F_{\text{снаружи}} = 10400 \cdot 9,81 \cdot \frac{3,14 \cdot (0,9^2 - 5 \cdot 0,23^2) \cdot 0,8}{4} = 34,95 \text{ кН}.$$

б) Суммарная сила воздействия расплавленного металла на пористую диафрагму:

$$F_{\Sigma} = \vec{F}_{\text{изнутри}} + \vec{F}_{\text{снаружи}}$$

$$F_{\Sigma} = 34951 - 14033 = 20,92 \text{ кН}$$

в) Допустимая сила давления:

$$[F_{\text{доп}}] = [p] \cdot S_{\text{бок}},$$

где $[p]$ – допустимое напряжение на сжатие для огнеупоров, Па;

$S_{\text{бок}}$ – площадь боковой поверхности и дна керамической диафрагмы, на которую оказывает усилие металл, м².

$$[F_{\text{доп}}] = \frac{0,2 \cdot 10^6 \cdot 3,14 \cdot 0,25 \cdot 0,8 \cdot 5}{1000} = 577,76 \text{ кН}$$

Таким образом, сравнивая полученные значения, можно сделать вывод, что суммарная сила давления, оказываемая на стенки диафрагмы более чем в двадцать раз меньше предельной.

Расчет оптимальной толщины стенок диафрагмы:

$$\delta_{\text{ст}} = \delta_R + c,$$

$$\delta_R = \frac{p \cdot d_{\text{внутр,к}}}{2 \cdot \varphi_w \cdot [\sigma] - p},$$

где $\delta_{\text{ст}}$ – номинальная толщина стенки, мм;

δ_R – расчетная толщина стенки, мм;

c – суммарная прибавка к расчетной толщине стенки (3 – керамика), мм;

p – расчетное давление, МПа (кгс/мм²);

$d_{\text{внутр,к}}$ – внутренний диаметр диафрагмы, мм;

$\varphi_w = 1$ – коэффициент прочности;

$[\sigma]$ – допускаемое напряжение при расчетной температуре стенки, 0,02 МПа (кгс/мм²).

$$p = p_{\text{разрыв}} + p_{\Sigma} = 237 + \frac{22413}{5 \cdot 3,14 \cdot 0,21 \cdot 0,8} = 8734 \text{ Па}$$

Минимально допустимая толщина стенки:

$$\delta_{\text{ст}} = \frac{p \cdot d_{\text{внутр,к}}}{2 \cdot \varphi_w \cdot [\sigma] - p} + c = \frac{8734 \cdot 0,23}{(2 \cdot 1 \cdot 20000 - 8734) \cdot 0,3} + 4 = 4,1 \approx 5 \text{ мм.}$$

Таким образом, толщина стенок должна быть не менее 5 мм.

В случае выхода из стоя емкости для электролита, ее извлекают блока электролизера вместе с электролитом и остаточным количеством свинца. Расчет давления, которое будет оказывать расплавленный металл на стенки и дно диафрагмы при извлечении последней из электролизера:

а) Объем металла внутри диафрагмы:

$$V_{Pb} = S_{\text{диафр}} \cdot h = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot h}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,21^2 \cdot 0,6}{4} = 0,02 \text{ м}^3$$

б) Давление на стенки и дно диафрагмы при извлечении (прочность на растяжение):

$$F_{\text{изнутри}} = \frac{10330 \cdot 9,81 \cdot 0,020}{1000} = 2,1 \text{ кН.}$$

в) Допустимое напряжение на растяжение для корундовых огнеупоров составляет:

$$[F_{\text{доп}}] = \frac{0,2 \cdot 10^6 \cdot 3,14 \cdot 0,21 \cdot 0,8}{1000} = 105,5 \text{ кН,}$$

Таким образом, по результатам расчетов можно сделать вывод, что извлечение диафрагмы совместно с металлом не приведет к разрушению пористой диафрагмы. Следовательно, диафрагму можно извлекать из электролизера вместе с катодным металлом.

Термостойкость. Термостойкость – способность огнеупорных и других хрупких материалов противостоять, не разрушаясь, термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении.

Термостойкость пористой диафрагмы зависит от ее коэффициента термического расширения и теплопроводности, упругих свойств, а также от формы и размеров. На этих зависимостях основаны формулы расчёта коэффициентов и критериев термостойкости емкости для электролита.

Тепловое расширение.

Обозначим толщину стенки диафрагмы при начальной температуре T буквой l , а толщину того же тела при температуре T^* - буквой l^* . Увеличение линейного размера тела при нагревании на T^*-T равно l^*-l . Удлинение того же тела при нагревании на 1°C будет при наших предположениях в T^*-T раз меньше, т. е. будет равно $\frac{l^*-l}{T^*-T}$.

Для того чтобы получить характеристику теплового расширения материала, из которого изготовлена диафрагма, надо взять относительное удлинение, то есть отношение наблюдаемого удлинения к длине тела при определенных «нормальных» условиях. «Нормальной» длиной считают длину тела при 0°C , обозначаемую l_0 . Итак, тепловое расширение материала характеризуется величиной:

$$a = \frac{l^*-l}{l_0 \cdot (T^*-T)}.$$

Она называется температурным коэффициентом линейного расширения и показывает, на какую долю своей «нормальной» длины увеличивается длина пористой диафрагмы при нагревании на 1К.

Так как тепловое расширение большинства тел весьма незначительно, то длина l_0 при 0 °С очень мало отличается от длины l при другой температуре, например, комнатной. Поэтому в выражении коэффициента линейного расширения l_0 можно заменить на l , так что

$$a = \frac{l^* - l}{l \cdot (T^* - T)}$$

Зная коэффициент линейного расширения, мы можем рассчитать длину диафрагмы при любой температуре в пределах температурного интервала. Преобразуем формулу:

$$l^* - l = la \cdot (T^* - T), \text{ или } l^* = l \cdot [1 + a \cdot (T^* - T)]$$

Мы получили формулу линейного расширения диафрагмы. Выражение, стоящее в скобках, получило название бинорма линейного расширения. Бинорм расширения показывает, во сколько раз увеличилась длина пористой диафрагмы, если прирост температуры равен T .

Деформационная теплостойкость. Деформационная теплостойкость является относительной мерой способности материала диафрагмы выдерживать нагрузку в течение короткого периода времени при повышенных температурах. Это экспериментальная величина, определяемая на основе изменений жесткости материала до и после испытаний.

Температурные напряжения. При линейном распределении температур в диафрагме температурные напряжения по толщине определяют по формуле:

$$\sigma_{1t} = E \cdot \alpha \cdot T(y)$$

с подстановкой соответствующей функции $T(y)$ из выражений:

$$T(y) = T_1 \cdot \left(1 - \frac{y}{h}\right) \text{ при } T_1 = T_\partial - T_{n\partial} \text{ и } T_\partial > T_{n\partial}$$

$$T(y) = T_2 \cdot \frac{y}{h} \text{ при } T_2 = T_{n\partial} - T_\partial \text{ и } T_{n\partial} > T_\partial$$

$$T(y) = T_d - (T_d - T_{нд}) \cdot \frac{y}{h} \text{ при } T_\partial > T_{нд}$$

$$T(y) = T_d + (T_{\text{нд}} - T_d) \cdot \frac{y}{h} \text{ при } T_\delta < T_{\text{нд}}$$

где σ_{1t} – температурное напряжение в диафрагме;

α – коэффициент линейного температурного расширения керамики;

$E = 0,35$ МПа – модуль упругости керамики;

$T(y)$ – расчетная функция распределения температуры по толщине диафрагмы;

T_1, T_2 – максимальный градиент температуры в диафрагме;

T_δ – температура внешней стенки диафрагмы (со стороны анодного Me);

$T_{\text{нд}}$ – температура внутренней стенки диафрагмы (со стороны катода);

h – толщина диафрагмы.

По формуле линейного расширения находим изменение размеров пористой диафрагмы:

$$l^* = 10 \cdot [1 + 14,5 \cdot 10^{-6} \cdot (500 - 20)] = 10,1 \text{ мм}$$

где $a = 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ – для керамических изделий.

Таким образом, изменение толщины стенки диафрагмы на 0,1 мм (~ 1%), будет незначительным и не скажется на процессе электролиза.

Принимая, что температура электролита постоянна по длине поры диафрагмы, получаем значение температурного напряжения по всей длине диафрагмы:

$$\sigma_{1t} = 3,5 \cdot 10^5 \cdot 14,5 \cdot 10^{-6} \cdot 20 = 101,5 \text{ МПа.}$$

Согласно ГОСТ 24704-94 температура начала размягчения корундового огнеупора (содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$) составляет $T = 1680$ °С. Термическая стойкость данных огнеупоров установлена как 59 циклов нагрев до 1000 °С – вода. Допустимое температурное напряжение для корундовых огнеупоров составляет 5075 МПа. Керамическая диафрагма из огнеупорной керамики в технологическом режиме работы системы претерпевает однократное плавное изменение температуры от 25 до 600 °С, таким образом, разрушение за счет термического удара невозможно.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

Результаты анализа пористости контрольных образцов корундовой керамики



Центральная заводская лаборатория физико-химическая лаборатория

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ СИСТЕМЫ АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ, А ТАКЖЕ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, АККРЕДИТОВАНА НА ТЕХНИЧЕСКУЮ КОМПЕТЕНТНОСТЬ И ЗАРЕГИСТРИРОВАНА В ГОСУДАРСТВЕННОМ РЕЕСТРЕ ПОД № РОСС RU.0001.512061
624130, Г. НОВОУРАЛЬСК, СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛ., УЛ. ДЗЕРЖИНСКОГО 2, ТЕЛ./ФАКС: (343-70)5-68-6

Протокол № 5/1-666

результатов анализа образцов корунда

| Метод анализа Контролируемые параметры Номер образца | Норма по ГОСТ (ТУ) | Результат анализа | Заключение о соответствии ГОСТ, ТУ |
|---|--------------------------|-----------------------------------|--|
| Ртутная порометрия | | | |
| Пористость | | | |
| № 1 | <i>низкая пор-ть</i> | 10,5 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.1 | <i>max</i> | 44,3 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.5 | <i>ср.зн.</i> | 36,4 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.6 | <i>большая</i> | 53,8 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1 п | <i>Т. прикраски 1600</i> | 11,4 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.1 п | | 38,2 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.5 п | | 34,6 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |
| № 1.6 п | | 33,1 %, $\delta=9,9\%$, $P=0,95$ | |

Начальник лаборатории

Тесля В.И.
подпись 06.06.2011 фамилия

Руководитель группы

Павлычев А.Н.
подпись 06.06.2011 фамилия

Инженер

Бармина Н.С.
подпись 06.06.2011 фамилия

ПРИЛОЖЕНИЕ Г (справочное)

Результаты химического анализа катодного свинца
(электролиз в ячейках на 3500 А)



**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ "ЦВЕТМЕТСЕРВИС"**
Озерское шоссе 43, г. Озерск, Челябинская обл., Россия, 456780
Телефоны (35130) 2-02-30, 2-45-55, факс: (35130) 4-51-52
E-mail: ozst@ozst.ru, oksnab@ozst.ru



100
100 лет
промышленности
Урала
2010



**ЛУЧШИХ
2009
РГО
РОССИИ
ТОВАРОВ**



20
20 лет
ТОВЕРОВ
в 2009 г.

Протокол лабораторных испытаний № 68-13

Наименование материала пробы: свинец

| Номер пробы | Массовая доля свинца | Массовая доля примесей | | | | | | | | | | Магний, кальций, натрий в сумме | |
|-------------|----------------------|------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|----------|----------|--------------|---------------------------------|----------|
| | | Олово | Сурьма | Висмут | Мышьяк | Серебро | Цинк | Никель | Сера | Селен | Теллур | | Железо |
| 5-6 | 99,9 < 0,00001 | < 0,0006 | 0,0006 | 0,002 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0016 | < 0,0001 | 0,0006 | < 0,00001 | < 0,0001 |
| 7-10 | 99,9 < 0,00001 | < 0,0006 | 0,0004 | 0,0003 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0015 | < 0,0001 | 0,0005 | < 0,00001 | < 0,0001 | |



Технический директор
А.В. Кобяков

Дата: 30.07.2013
14 : 24

ПРИЛОЖЕНИЕ Д (информационное)

Расчет экономической эффективности получения свинца марки С1
электрохимическим рафинированием свинцовых промпродуктов.

В качестве примера рассмотрено размещение производства свинца марки С1 на производственной площадке ЗАО «Цветметсервис», г. Озерск.

Обоснование производственной мощности

Расчет провели на объем выпускаемого свинца 20000 т. в год. Мощность производства будет равна (М):

$$M = n \cdot P \cdot T_{эф}, \quad (1)$$

где M - производственная мощность, т;

n - количество электролизеров, шт.;

P - производительность электролизера, кг/сут.;

$T_{эф}$ - эффективный годовой фонд времени работы электролизера, сут.

Производительность электролизера:

$$P = I \cdot B_T \cdot A, \quad (2)$$

где I - сила тока, А;

B_T - выход свинца по току, %;

A - электрохимический эквивалент свинца, г/А·ч;

$$P = \frac{10000 \cdot 0,99 \cdot 3,86 \cdot 24}{1000} = 917,1 \text{ кг/сут.}$$

Эффективный годовой фонд времени работы электролизера ($T_{эф}$):

$$T_{эф} = T_k - T_p \quad (3)$$

где T_k - календарный годовой фонд времени, сут.;

T_p - время простоя оборудования в ремонте, сут.

$$T_{эф} = 365 - 10 = 355 \text{ сут.}$$

Исходя из годового объема производства свинца (20000 т), производительности электролизера (917,1 кг/сут) и эффективного годового времени работы электролизера (355 сут) рассчитаем необходимое количество электролизеров $20000/(355 \cdot 0,9171) = 61,4$. Принимаем 61 электролизер.

Расчет общей суммы капитальных затрат

Стоимость зданий и сооружений цеха составляет 33440,4 тыс. руб.

Расчет затрат на оборудование приведен в таблице Д1.

Таблица Д1 – Расчет затрат на оборудование

| Наименование основного оборудования | Ед. изм. | Количество, шт. | Стоимость, тыс. руб. | Сумма, тыс. руб. |
|---|-------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Электролизер 10 кА | шт. | 61 | 650,0 | 39650,0 |
| Хлорид свинца | кг. | 720 | 0,55 | 396,0 |
| Хлорид калия | кг. | 270 | 0,20 | 54,0 |
| Электростанция | шт. | 1 | 5000,0 | 5000,0 |
| Разливочный конвейер | шт. | 1 | 5500,0 | 5500,0 |
| Весы платформенные | шт. | 1 | 100,0 | 100,0 |
| Итого стоимость учтенного оборудования | | | | 50700,0 |
| Неучтенное оборудование | | | | 5070,0 |
| Итого общая стоимость оборудования | | | | 55770,0 |
| Затраты на монтаж | | | | 5577,0 |
| Затраты на спецработы | | | | 4461,6 |
| Всего стоимость оборудования | | | | 65808,6 |

Стоимость основных производственных фондов в проектом варианте составит 99249,0 тыс. руб. (33440,4 + 65808,6).

Расчет амортизационных отчислений. В базовом варианте сумма амортизационных отчислений составила 13794,98 тыс. руб. Расчет амортизационных отчислений в проектом варианте приведен в таблице Д2.

Таблица Д2 - Расчет амортизационных отчислений

| Наименование элемента ОПФ | Основание для расчета | Сумма, тыс. руб. |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1 Амортизация зданий и сооружений | 3 % от стоимости зданий и сооружений | $33440,4 \cdot 0,03 = 1003,2$ |
| 2 Амортизация оборудования | 10 % от стоимости оборудования | $65808,6 \cdot 0,1 = 6580,86$ |
| Всего | | 7584,06 |

Затраты на патент предлагаемой технологии производства свинца марки С1 электролитическим рафинированием принимаются укрупнено – 100 тыс. руб., на сертификацию продукции (свинца марки С1 по ГСТУ 3778-98) - 200 тыс. руб., приобретение лицензии на производство свинца - 6900 тыс. руб., затраты на подготовку производства принимаются укрупнено в размере 8 % от стоимости затрат на оборудования – 5264,69 тыс. руб.

Оборотный капитал – в размере 15 % от суммы стоимости зданий и сооружений, стоимости оборудования и затрат на подготовку производства составит 15677,05 тыс. руб. $((99249,0 + 5264,69) \cdot 0,15)$.

Дополнительные капитальные вложения составят 86750,34 тыс. руб. $(65808,6 + 5264,69 + 15677,05)$.

Результаты расчета общей величины и структура капитальных вложений приведены в таблице Д3.

Таблица Д3 – Расчет общей суммы капитальных вложений

| Направление капитальных вложений | Сумма, тыс. руб | Удельный вес в общей стоимости |
|----------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Оборудование | 65808,6 | 70,1 |
| Патент на технологию | 100,0 | 0,1 |
| Сертификация продукции | 200,0 | 0,2 |
| Приобретение лицензии | 6900,0 | 7,4 |
| Подготовка производства | 5264,69 | 5,5 |
| Оборотный капитал | 15677,05 | 16,7 |
| Итого | 93950,34 | 100,0 |

Расчет материальных затрат

Результаты расчета стоимости материальных затрат приведены в таблицах Д4и Д5.

Таблица Д4 – Расчет стоимости материальных затрат получения свинца марки С1 традиционным способом (базовый вариант)

| Наименование затрат | Ед. изм. | Цена, руб./ед | На 1 т свинца | | На весь выпуск | |
|----------------------------|----------|---------------|---------------|-------------|----------------|------------------|
| | | | Количество | Сумма, руб. | Количество | Сумма, тыс. руб. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 Сырье и материалы | | | | | | |
| Аккумуляторный лом | т | 28061,0 | 1,091868 | 30638,91 | 21837,3 | 612778,16 |
| Свинец в съемах | т | 1000,0 | 0,079980 | 79,98 | 6 | 1599,60 |
| Потери | т | | 0,011888 | | 1599,60 | |
| | | | | | 227,20 | |

| | | | | | | |
|--|---|--------|----------|-----------|---------|-----------|
| Итого | | | | 30558,93 | | 611178,56 |
| Вспомогательные материалы | | | | | | |
| Руда железная | т | 585 | 0,031000 | 18,13 | 620,00 | 362,70 |
| Стружка чугунная | т | 6250 | 0,074000 | 462,50 | 1480,00 | 9250,00 |
| Известь | т | 2870 | 0,016000 | 45,92 | 320,00 | 918,40 |
| Натр едкий | т | 16100 | 0,028606 | 460,56 | 572,12 | 9211,13 |
| Магний | т | 132525 | 0,001221 | 161,80 | 24,42 | 3236,26 |
| Кальций | т | 134997 | 0,000407 | 54,94 | 8,14 | 1098,80 |
| Сурьма | т | 213775 | 0,000204 | 43,61 | 4,08 | 872,20 |
| Цинк | т | 30000 | 0,003071 | 92,13 | 61,42 | 1842,60 |
| Сода кальцинированная | т | 8200 | 0,010282 | 84,39 | 205,84 | 1687,89 |
| Натрий азотнокислый | т | 16530 | 0,079778 | 1318,73 | 1595,56 | 26374,61 |
| Битум | т | 3500 | 0,000235 | 0,82 | 4,70 | 16,45 |
| Сера техническая | т | 8500 | 0,001880 | 15,98 | 37,6 | 319,60 |
| Тэр | | | | 220,76 | | 4415,22 |
| Итого вспомогательных материалов | | | | 2980,275 | | 59605,50 |
| Итого по ст. 1 | | | | 33539,205 | | 670784,10 |
| 2 Топливо и энергия на технологические цели | | | | | | |
| Кокс | т | 7360,0 | 0,322000 | 2369,92 | 6440,00 | 47398,4 |

| | | | | | | |
|------------------|----------------------------------|--------|----------|----------|---------|----------|
| Коксовая мелочь | т | 7360,0 | 0,023332 | 171,72 | 466,64 | 3434,47 |
| Газ природный | тыс.м ³ | 4595,0 | 0,151963 | 698,27 | 3039,26 | 13965,4 |
| Тэр | | | | 203,33 | | 4066,6 |
| Электроэнергия | | 1,54 | 407,0 | 626,78 | 8140000 | 12535,6 |
| Сжатый воздух | кВт·ч | 2,59 | 131,15 | 339,69 | 2623088 | 6793,8 |
| Вода техническая | м ³ м ³ | 12,36 | 0,08 | 0,989 | 1600 | 19776,8 |
| Итого по ст. 2 | | | | 4410,74 | | 88214,78 |
| Всего | | | | 37949,94 | | 758998,9 |

Таблица Д5 – Расчет стоимости материальных затрат получения свинца марки С1 предлагаемым способом (проектный вариант)

| Наименование затрат | Ед. изм. | Цена, руб./ед | На 1 т свинца | | На весь выпуск | |
|---|----------|---------------|---------------|-------------|----------------|------------------|
| | | | Количество | Сумма, руб. | Количество | Сумма, тыс. руб. |
| 1 Сырье и материалы | | | | | | |
| Аккумуляторный лом | т | 28061 | 1,02 | 28622,22 | 20400 | 572444,4 |
| Хлорид свинца | т | 550000 | 0,0005 | 275,000 | 10,0 | 5500,0 |
| Хлорид калия | т | 20000 | 0,0001 | 20,000 | 2,0 | 400,0 |
| Итого по ст. 1 | | | | 28917,22 | | 578344,4 |
| 2 Топливо и энергия на технологические | | | | | | |
| Электроэнергия | кВт·ч | 1,7 | 800 | 1360,00 | 16000000 | 27200,0 |
| Всего | | | | 30277,22 | | 605544,4 |

Расчет численности основных рабочих и средств на оплату труда

Производство свинца – непрерывное, режим работы рабочих - трехсменный по 8 часов. Используется четырехбригадный график сменности (таблица Д6).

Таблица Д6 - Четырехбригадный график сменности

| Смены | Числа | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 1(0-8) | А | А | А | А | Б | Б | Б | Б | В | В | В | В | Г | Г | Г | Г | А |
| 2(8-16) | В | Г | Г | Г | Г | А | А | А | А | Б | Б | Б | Б | В | В | В | В |
| 3(16-24) | Б | Б | В | В | В | В | Г | Г | Г | Г | А | А | А | А | Б | Б | Б |
| Отдых | Г | В | Б | Б | А | Г | В | В | Б | А | Г | Г | В | Б | А | А | Г |

Сменооборот по графику 16 дней. Через каждые четыре выхода рабочий отдыхает при переходе из первой во вторую, из второй в третью и из третьей в первую смену по 48 часов.

Количество выходов на работу 244 дня. Коэффициент подмены составляет 1,5 (365/244). Явочная численность основных рабочих в смену, определяемая по нормам обслуживания составляет 30 человек. Списочная численность 135 человек (30·3·1,5).

В базовом варианте численность основных рабочих составила 121 человек, в проектном – 135 человек.

Численность руководителей, специалистов, служащих и вспомогательных рабочих остается без изменений.

Фонд заработной платы основных рабочих в базовом варианте составил $13203 \cdot 12 \cdot 121 = 19170,756$ тыс. руб.

В проектном варианте фонд заработной платы основных рабочих составит $15000 \cdot 12 \cdot 135 = 24300,0$ тыс. руб.

Единый социальный налог в базовом варианте составляет 5329,482 тыс. руб. Единый социальный налог в проектом варианте составляет 8262,0 тыс. руб.

Расчет проектной себестоимости производства свинца

В базовом варианте общепроизводственные расходы составили 100751,2 тыс. руб.

Величину общехозяйственных и прочих производственных расходов принимаем укрупнено в размере 20 % от стоимости переработки (цеховая себестоимость за вычетом материальных затрат).

Расчет калькуляции себестоимости свинца марки С1 в базовом и проектом вариантах.

Таблица Д7 – Калькуляция себестоимости свинца марки С1, полученного традиционным способом (базовый вариант)

| Наименование статей расхода | Ед. изм. | Цена, руб./ед. | На 1 т свинца | | На весь выпуск | |
|---|----------|----------------|---------------|-------------|----------------|------------------|
| | | | Количество | Сумма, руб. | Количество | Сумма, тыс. руб. |
| 1 Сырье и материалы | | | | 33539,20 | | 670784,10 |
| 2 Топливо и энергия на технологические цели | | | | 4410,74 | | 88214,78 |
| Итого по ст. 1 | | | | 37949,94 | | 758998,90 |
| 3 Заработная плата основных рабочих | | | | 958,54 | | 19170,75 |
| 4 ЕСН | | | | 266,47 | | 5329,48 |
| 5 Амортизация | | | | 689,75 | | 13794,98 |
| 6 Общепроизводственные расходы | | | | 5037,56 | | 100751,20 |
| Цеховая себестоимость | | | | 44902,26 | | 898045,30 |

| | | | | | | | |
|---|--------------------------------|---|------|-------|----------|------|-----------|
| 7 | Общехозяйственные расходы | | | | 2272,61 | | 45452,24 |
| | Себестоимость производства | | | | 47174,88 | | 943497,54 |
| 8 | Полипропилен вторичный (-) | т | 5000 | 0,093 | 465,00 | 1860 | 9300,00 |
| | Производственная себестоимость | | | | 46709,88 | | 934197,54 |
| 9 | Коммерческие расходы | | | | 513,81 | | 10276,17 |
| | Полная себестоимость | | | | 47223,69 | | 944473,71 |

Цеховые расходы принимаем укрупнено в размере 150 % от суммы основной заработной платы основных рабочих. Фонд заработной платы основных рабочих – 24300,0 тыс. руб., в том числе фонд основной заработной платы основных рабочих - 21870,0 тыс. руб. (24300,0·0,9).

Цеховые расходы составят 32805,0 тыс. руб. (21870,0 ·1,5).

Затраты по статье «Коммерческие расходы» (связанные с реализацией продукции) принимаются равными 5-6 % от производственной себестоимости.

Расчет расходов на содержание и эксплуатацию оборудования приведен в таблице Д8.

Таблица Д8 – Расчет сметы расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

| Статьи расхода | Основание для расчета | Сумма, тыс. руб. |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Содержание и эксплуатация оборудования | 3,5 % от общей стоимости оборудования | $65808,6 \cdot 0,035 = 2303,3$ |

| | | |
|--|---------------------------------------|-------------------------------|
| 2. Текущий и капитальный ремонт оборудования | 7,0 % от общей стоимости оборудования | $65808,6 \cdot 0,07 = 4606,6$ |
| 3. Прочие расходы | 15,0 % от суммы предыдущих статей | 1036,48 |
| Всего | | 7946,38 |

Таблица Д9 - Калькуляция себестоимости свинца марки С1, полученного предлагаемым способом (проектный вариант)

| Наименование статей расхода | Ед. изм. | Цена, руб./ед | На 1 т свинца | | На весь выпуск | |
|---|----------|---------------|---------------|----------------|----------------|------------------|
| | | | Количество | Сумма, руб. | Количество | Сумма, тыс. руб. |
| 1 Сырье и материалы | | | | 28917,22 | | |
| 2 Топливо и энергия на технологические цели | | | | 1360,00 | | 578344,40 |
| Итого по ст. 1 | | | | 30277,22 | | 27200,00 |
| 3 Заработная плата основных рабочих | | | | 1215,00 | | 605544,40 |
| 4 ЕСН | | | | 413,10 | | 8262,00 |
| 5 Амортизация | | | | 379,20 | | 7584,06 |
| 6 РСЭО | | | | 397,32 | | 7946,38 |
| 7 Цеховые расходы | | | | 1640,25 | | 32805,0 |
| Цеховая себестоимость | | | | 34322,0 | | 686441,84 |
| | | | | 9 | | |
| 7 Общехозяйственные расходы | | | | 1080,97 | | 21619,48 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|--|--|--|-----------------|--|------------------|
| Производственная себестоимость | | | | 35403,0 7 | | 708061,32 |
| 9Коммерческие расходы | | | | 1770,15 | | 35403,07 |
| Полная себестоимость | | | | 37173,22 | | 743464,39 |

Из данных таблиц Д7, Д9 видно, что условно-годовая экономия (\mathcal{E}_{yr}) от снижения себестоимости свинца марки С1 составит 201009,32 тыс. руб. (944473,71 - 743464,39).

Переменные затраты в себестоимости свинца на весь выпуск (статьи 1, 2, 3, 4, 9) – 673509,47 тыс. руб.

Постоянные затраты (статьи 5, 6, 7, 8) – 69954,92 тыс. руб.

Цена за 1 тонну свинца марки С1 принята на уровне сложившихся на рынке цен – 69000 руб/т.

Объем продаж составит 1380000 тыс. руб. (69000·20000).

Расчет показателей экономической эффективности дополнительных капитальных вложений.

Поскольку выпуск свинца марки С1 традиционным способом (базовый вариант) и предлагаемым способом (проектный вариант) остается без изменения, прирост чистой продукции ($\Delta\Pi_q$) равен:

$$\Delta\Pi_q = \mathcal{E}_{yz} \cdot (1 - n), \quad (4)$$

где \mathcal{E}_{yz} – условно-годовая экономия от снижения себестоимости свинца, тыс. руб.;

$(1 - n)$ – коэффициент чистой прибыли, равный 0,8 (1-0,2).

$$\Delta\Pi_q = 201009,32 \cdot 0,8 = 160807,46 \text{ тыс. руб.}$$

Срок окупаемости дополнительных капитальных вложений (T_o):

$$T_o = \frac{K_\partial}{\Delta\Pi_q}, \quad (5)$$

где K_∂ – дополнительные капитальные вложения, тыс. руб.

$$T_o = \frac{86750,34}{160807,46} = 0,6 \text{ года.}$$

Таким образом, дополнительные капитальные вложения в производство свинца марки С1 предлагаемым способом окупятся за 0,6 года.

Снижение себестоимости получения свинца электролитическим способом по сравнению с традиционным пирометаллургическим составит 21 %.