

А. С. Холкина¹, П. А. Архипов^{1,2}, Ю. П. Зайков^{1,2}

¹Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: a.kholkina@mail.ru

²ИВТЭ УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
E-mail: arh@ihite.uran.ru

Активность свинца в его сплаве с сурьмой и висмутом

Работа посвящена изучению термодинамической активности свинца в его сплавах с сурьмой и висмутом как модели при переработке отходов, образующихся как при производстве металлов (дроссы, съемы, пыли, шламы), так и при выработке готовых изделий (свинцовые аккумуляторы). Для этого был использован метод измерения э. д. с. концентрационного гальванического элемента: $(-)\text{Pb}|\text{KCl-PbCl}_2||\text{KCl-PbCl}_2|\text{Pb-(Sb-Bi)}(+)$. Полученные концентрационные зависимости э.д.с. гальванического элемента описываются линейными уравнениями. Активность свинца в тройном жидкометаллическом сплаве имеет незначительные отрицательные отклонения от поведения идеального раствора. Методом э.д.с. измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве KCl-PbCl₂ (50–50 мол. %) для широкой области составов в интервале температур от 450 до 630 °С. Рассчитана термодинамическая активность свинца в системе свинец-сурьма-висмут. Показано, что свинец проявляет незначительные отрицательные отклонения от поведения идеальных растворов.

© Холкина А. С., Архипов П. А., Зайков Ю. П., 2014

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос о переработке отходов, образующихся как при производстве металлов (дроссы, съемы, пыли, шламы), так и при выработке готовых изделий (свинцовые аккумуляторы). Переработка такого сырья требует разработки новых научно обоснованных технологий. Эти технологии

должны отвечать ряду требований, предъявляемых к современным разработкам, т. е. снижение энергетических затрат, экологическая безопасность и уменьшение образующихся отходов производства. Использование расплавов солей для переработки промпродуктов поможет достичь поставленных требований [1, 2].

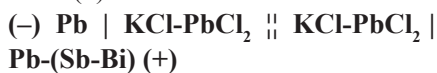
В литературе имеются данные о исследовании термодинамических характеристик двойных систем Pb-Sb [3] и Pb-Bi [4]. В этих работах методом э. д. с. измерены равновесные потенциалы двойных сплавов Pb-Sb и Pb-Bi в широком диапазоне концентраций и температур в хлоридном расплаве. Определены термодинамические функции свинца в двойном сплаве. Рассчитаны парциальные и интегральные термодинамические характеристики двойных систем. Проведен расчет теоретической оценки эффективности разделения двойных

сплавов свинца с висмутом и сурьмой. В связи с тем, что вторичное сырье содержит в основном количестве свинец, сурьму и висмут, научный интерес представляет изучение равновесных потенциалов тройных сплавов Pb-Sb-Bi и активности свинца в тройной металлической системе.

Целью данной работы является получение новых данных о значениях равновесных потенциалов тройной системы Pb-Sb-Bi в расплаве $KCl-PbCl_2$ и расчет термодинамической активности электроотрицательного компонента в сплаве.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали концентрационный гальванический элемент (1):



Одним из полуэлементов является марочный свинец С1, а другим – тройной сплав Pb-(Sb-Bi). Опыты провели с использованием сплавов Sb-Bi различным соотношением 1:1, 3:1, 1:3 с добавками свинца. Состав металлических сплавов и электролита контролировали до и после эксперимента атомно-абсорбционным анализом. В качестве электролита использовали смесь хлоридов свинца и калия в соотношении 50–50 мол. %.

Электрохимическая ячейка для измерения э. д. с. гальванического элемента представлена на рис. 1. Исследования проводили в ячейке из кварца (3), в который помещали алундовый тигель (2). В тигель загружали марочный свинец (9), кварцевую трубку, заполненную исследуемым сплавом Pb-(Sb-Bi) (7), и термопару (1). На поверхность свинца в тигле и сплава в трубках по-

мещали электролит $KCl-PbCl_2$ (8). Пространства рабочего электрода и электрода сравнения разделили диафрагмой (6) из асбеста для тиглей Гуча. Токподвод к жидкометаллическим

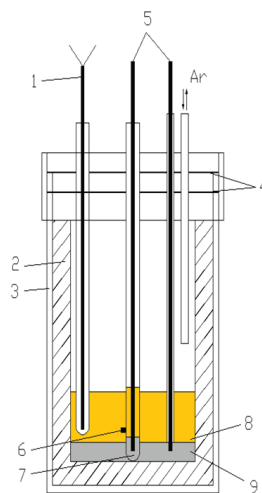


Рис. 1. Схема электролитической ячейки:
1 – термопара ХА; 2 – алундовый тигель;
3 – кварцевый стакан; 4 – пластины из Ni;
5 – стержни из Мо; 6 – диафрагма;
7 – сплав Pb-(Sb-Bi); 8 – $KCl-PbCl_2$;
9 – свинцовый электрод сравнения

электродам осуществили при помощи стержней из молибдена (5), защищенных от контакта с расплавом алундовыми трубками. После помещения ячейки в печь устанавливали температуру 630 °С для расплавления свинца и сплавов. Заданное значение температуры поддерживали с помощью регулятора температуры ТРМ1 с точностью ± 1 °С. Значение э. д. с. регистрировали мультиметром АРРА-109 с входным сопротивлением ~ 10 МОм. Для получения более точных значений э. д. с. были проведены измерения при снижении температуры от 630 °С до 450 °С с шагом 30 °С, а затем при повышении температуры от 450 °С до 630 °С. Полученные значения э. д. с. и температуры усредняли для расчета коэффициентов активности.

Результаты и обсуждение

В результате измерений э. д. с. тройной системы Pb-(Sb-Bi) были получены температурные зависимости $E = f(T)$, которые представлены на рис. 2–4.

Политермы э. д. с. сплавов имеют прямолинейный вид. Выражения $E = f(T)$ хорошо описываются линейными уравнениями. Общий вид уравнения можно представить следующим выражением: $E = a + b \cdot T$. Согласно полученным результатам, при одной и той же температуре с уменьшением мольной доли свинца в тройном сплаве потенциал этого сплава относительно металлического свинца сдвигается в область положительных значений.

Активность свинца в системе Pb-(Sb-Bi) проявляет незначительные отклонения от закона Рауля.

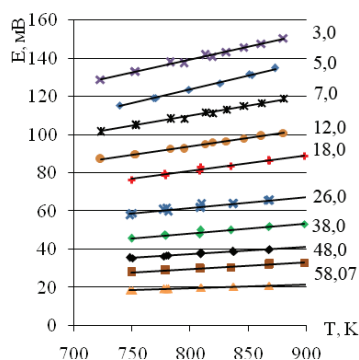


Рис. 2. Зависимости э. д. с. элемента (1) $N_{Pb}-(1:3)$ от температуры и концентрации свинца, мол. %

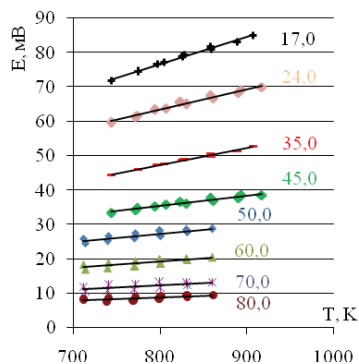


Рис. 3. Зависимости э.д.с. элемента (1) $(N_{Pb}-(1:1))$ от температуры и концентрации свинца, мол. %

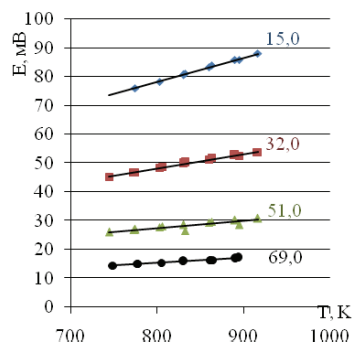


Рис. 4. Зависимости э. д. с. элемента (1) $(N_{Pb}-(3:1))$ от температуры и концентрации свинца, мол. %

На основании экспериментальных данных рассчитали активность свинца в тройном сплаве (рис. 5–7).

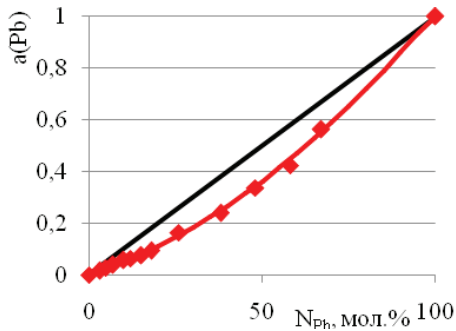


Рис. 5. Активность свинца в сплаве $N_{Pb}-(Sb:Bi) = N_{Pb}-(1:3)$ при температуре 510 °С

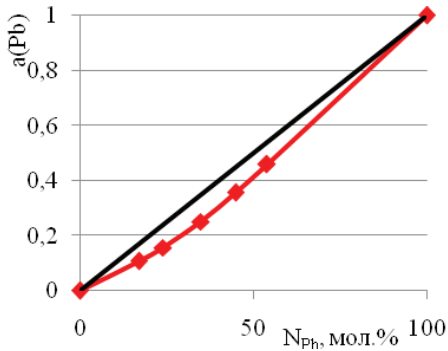


Рис. 6. Активность свинца в сплаве $N_{Pb}-(Sb:Bi) = N_{Pb}-(1:1)$ при температуре 510 °С

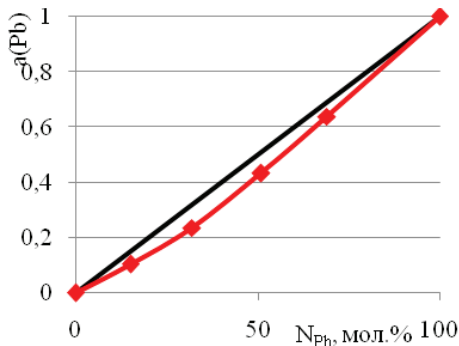


Рис. 7. Активность свинца в сплаве $N_{Pb}-(Sb:Bi) = N_{Pb}-(3:1)$ при температуре 510 °С

На рис. 8 представлены зависимости свинца в двойных системах Pb-Sb, Pb-Bi и тройной системе Pb-Sb-Bi. И висмут и сурьма совместно снижают активность свинца в тройной системе значительно, чем в двойных системах свинец-сурьма и свинец-висмут. Наибольшее влияние оказывает висмут, поэтому в тройном сплаве с высоким содержанием висмута отклонение от идеальности значительнее.

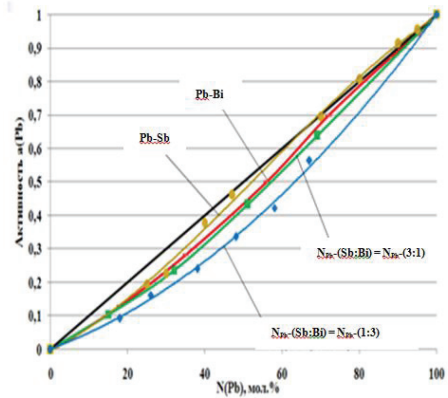


Рис. 8. Активность свинца в системах Pb-Bi [30], Pb-Sb [31], Pb-(Sb-Bi) при температуре 480 °С

Выводы

1. Методом э. д. с. измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве $KCl-PbCl_2$ (50-50 мол. %) для широкой области составов в интервале температур от 450 до 630 °С.

2. Рассчитана термодинамическая активность свинца в системе свинец-сурьма-висмут. Показано, что свинец проявляет незначительные отрицательные отклонения от поведения идеальных растворов.

1. Delimarsky Yu. K., Zarubitsky O. G. *Electrolytic refining of heavy metals in ionic melts*. Metallurgy, Moscow, 1975, 321 p. [Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. *Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах*. М. : Металлургия, 1975. 321 с.].
2. Morchevsky A. G. *Zhurn. Fizhich. Khimii*, 1999, 72, 89 [Морачевский А. Г. // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 72. С. 89–92].
3. Zaikov Y. P., Arkhipov P. A., Plekhanov K. A., Ashikhin V. V., Khalimullina Y. R., Chebykin V. V., Molchanova N. G. *Russ. J. Non-Ferrous Metals*, 2007, 48, 92 [Зайков Ю. П., Халимуллина Ю. Р., Архипов П. А., Ашихин В. В., Скопов Г. В., Молчанова Н. Г. // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2007. № 2. С. 11–17].
4. Khalimullina Y. R., Zaikov Y. P., Arkhipov P. A., Ashikhin V. V., Skorov G. V., Kholkina A. S., Molchalova N. G. *Melts*, 2010, 34 [Халимуллина Ю. Р., Зайков Ю. П., Архипов П. А., Ашихин В. В., Скопов Г. В., Холкина А. С., Молчанова Н. Г. *Расплавы*. 2010. № 5. С. 34–43].



A. S. Kholkina¹, P. A. Arhipov^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}

¹*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg.
E-mail: a.kholkina@mail.ru*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS,
20 Akademicheskaya street,
620219, Yekaterinburg. E-mail: arh@ihite.uran.ru*

Lead Activity in Pb-Sb-Bi Alloys

The present work is devoted to the study of lead thermodynamic activity in the Pb-Sb-Bi alloys. The method for EMF measurements of the concentration cell: $(-)\text{Pb}|\text{KCl-PbCl}_2||\text{KCl-PbCl}_2|\text{Pb-(Sb-Bi)}(+)$ was used. The obtained concentration dependences of the galvanic cell EMF are described by linear equations. The lead activity in the ternary liquid-metal alloy demonstrates insignificant negative deviations from the behavior of ideal solutions. Activity lead in ternary liquid metal alloy has a slight negative deviation from ideal behavior of the solution. Method of the EMF measured potentials of equilibrium alloys Pb-Sb-Bi melt KCl-PbCl₂ 50–50 mol. %) for a wide range of compounds in the temperature range from 450 to 630 °C.